

Ruthenium- und Palladium-NHC-Komplexe für die Anwendung der organophilen Nanofiltration in der Olefinmetathese und Kreuzkupplungsreaktion



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dirk Alexander Schoeps
aus Offenbach am Main

Referent:	Prof. Dr. H. Plenio
Korreferent:	Prof. Dr. H. Vogel
Tag der Einreichung:	27. März 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	18. Mai 2009

Darmstadt 2009

D17

Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H. Plenio in der Zeit von Oktober 2005 bis März 2009 angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

M. F. J. Dijkstra, K. Buhr, D. A. Schoeps, H. Plenio, „*Rückhaltung homogener Katalysatoren mittels nicht-wässriger Nanofiltration*“, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 9, 1374 – 1375.

V. Sashuk, D. Schoeps, H. Plenio, „*Fluorophore tagged cross-coupling catalysts*“, *Chem. Commun.* **2009**, 770 – 772.

D. Schoeps, K. Buhr, M. Dijkstra, K. Ebert, H. Plenio, „*Batchwise and Continuous Organophilic Nanofiltration of Grubbs-Type Olefin Metathesis Catalysts*“, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2960 – 2965.

D. Schoeps, V. Sashuk, K. Ebert, H. Plenio, „*Solvent resistant Nanofiltration of enlarged (NHC)Pd(allyl)Cl – Complexes for Cross Coupling reactions*“, zur Veröffentlichung eingereicht.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Plenio danke ich für die Bereitstellung des spannenden Themas und der stets kompetenten Förderung, Unterstützung und Betreuung.

Ich danke meinen bereits promovierten ehemaligen Mitarbeitern Dr. rer. nat. Axel Köllhofer, Dr.-Ing. Marcus Süssner, Dr.-Ing. Markus an der Heiden, Dr.-Ing. Holger Weyhardt, Dr.-Ing. Steffen Leuthäuser und Dr. rer. nat. Christoph Fleckenstein, sowie meinen aktuellen Kollegen Dipl.-Ing. Tim Vorfalt, M. Sc. Sutapa Roy, Dipl.-Ing. Marc Schilz, Dipl.-Ing. Lars Peeck, Dipl.-Ing. Stefanie Wolf und Dipl.-Ing. Jan Pschierer für die gute Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Meinen ehemaligen Praktikanten und Vertiefern gilt mein Dank für die motivierte Teilnahme an meiner Forschungsarbeit.

Ein großer Dank geht an die Projektpartner für die reibungslose Zusammenarbeit, insbesondere an Dipl.-Ing. Kristian Buhr und Dr. Katrin Ebert von der GKSS, Geesthacht und an Herrn Dr. K. D. Wiese und Dr. G. Baumgarten von Evonik Industries.

Ein ganz besonderer Dank geht an die gute Seele des Arbeitskreises Ellen Pfeifer. Außerdem möchte ich hiermit Frau Jana Wendlig und Annette Przewosnik für das geduldige Messen der zahlreichen NMR-Spektren danken.

Ich danke meinen guten Freunden, die mein Leben neben dem Labor bereichert haben und es stets geschafft haben mich nach der Arbeit positiv abzulenken.

Ich danke meinen Eltern für ihre uneingeschränkte Unterstützung während meiner gesamten Universitätslaufbahn.

Der größte Dank aber geht an meine Freundin und bessere Hälfte Nadine. Ohne Dich wäre das alles so nicht möglich gewesen, Danke.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation der Arbeit	1
2	Einleitung & Stand der Forschung	3
2.1	Die homogene Katalyse im Überblick.....	3
2.1.2	Die Olefinmetathese.....	7
2.1.3	<i>N</i> -heterocyclische Carbene (NHC).....	12
2.1.4	Palladium-NHC Komplexe in Kreuzkupplungsreaktionen.....	15
2.2	Katalysatorabtrennung und <i>Green Chemistry</i>	19
2.2.1	Die organophile Nanofiltration zur Abtrennung von Homogenkatalysatoren	22
3	Problemstellung	31
4	Praktische Arbeit & Ergebnisse	34
4.1	Schrittweise vergrößerte NHC-Liganden und resultierende Grubbs-Typ Olefinmetathese-Katalysatoren.....	34
4.1.1	Synthese literaturbekannter NHC-Liganden und deren Grubbs- Hoveyda Komplexe.....	35
4.1.2	<i>para</i> -Alkoxy – funktionalisierte <i>N</i> -heterocyclische Carbene und deren Grubbs – Hoveyda Komplexe.....	37
4.1.3	<i>para</i> -Acetylen dekorierte <i>N</i> -heterocyclische Carbene und deren Grubbs – Hoveyda Komplexe.....	43
4.1.4	<i>para</i> -Et ₃ Si – funktionalisiertes <i>N</i> -heterocyclisches Carben und dessen Grubbs II Komplex.....	51

4.2	Ausarbeitung eines Prozesses aus Olefinmetathese und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration.....	52
4.3	Anwendung der entwickelten NHC-Liganden zur Synthese katalytisch aktiver Pd-Komplexe und deren Nanofiltration.....	69
4.3.1	Octacyclohexyl-NHC-Palladium Komplex und dessen Aktivität in der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung.....	70
4.3.2	Vorarbeiten: Chlormethyl-NHC als funktionalisierbarer NHC-Ligand.....	73
4.3.3	Vergrößerter Pd(SIPr-NHC)-Komplex mit guter Aktivität in der Suzuki-Miyaura und Buchwald-Hartwig Reaktion.....	80
4.3.4	Organophile Nanofiltration der Reaktionslösungen der Suzuki-Miyaura und Buchwald-Hartwig Reaktionen.....	87
4.4	Nebenaktivität: Olefinmetathese in Wasser als Lösungsmittel.....	93
4.4.1	Doppelt protonierter wasserlöslicher Grubbs-Hoveyda Komplex.....	93
4.4.2	Vierfach protonierter wasserlöslicher Grubbs-Hoveyda Komplex.....	102
5	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse & Ausblick</u>	109
5.1	Grubbs-Typ Katalysatoren mit schrittweise vergrößerter Ligandensphäre.....	109
5.2	Kombinierter Prozess aus Olefinmetathese und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration.....	112
5.3	Kombinierter Prozess aus Suzuki-Miyaura Kupplung bzw. Buchwald-Hartwig Aminierung und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration.....	115
5.4	Grubbs-Hoveyda Katalysatoren für die Reaktionsführung in Wasser als Lösungsmittel.....	117

6	Experimental Section	119
6.1	General considerations.....	119
6.2.1	Alkoxy-, acetylene- and triethylsilane functionalized precursors, ligands and complexes.....	121
6.2.2	Combined olefinmetathesis and organophilic nanofiltration: precursors, ligands and complexes.....	157
6.2.3	Organophilic nanofiltration in combination with cross coupling reactions: precursors, ligands and complexes.....	165
6.2.4	Olefinmetathesis in water: precursors, ligands, complexes.....	168
6.3	General procedure for metathesis reaction, cross coupling reactions, nanofiltration and Ru- or Pd-analysis.....	181
6.3.1	Olefin metathese in toluene.....	181
6.3.3	Suzuki-Miyaura coupling reactions.....	181
6.3.4	Buchwald-Hartwig amination reactions.....	182
6.3.5	Olefin metathesis in water.....	182
6.4	Nanofiltration experiments.....	183
6.4.1	Nanofiltration experiments.....	184
7	Literaturverzeichnis	192

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
abs.	absolut		
Ac	Acetyl	IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolylden
ADMET	Acyclische Dien Metathese		
allg.	allgemein	IR	Infrarot
Ar	Aryl	<i>J</i>	Kopplungskonstante
arom.	aromatic	Kat.	Katalysator
BINAP	1,1'-Binaphthyl	KO'Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	KO'Bu(Me)	Kalium-amylat
BPA	Biphenylacetylen	L	Ligand
bs	broad signal	LAH	Lithiumaluminiumhydrid
bspw.	beispielsweise	LHMDS	Lithium-hexamethyldisilazid
Bu	Butyl	M	molar
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	m	multiplet
bs	broad signal	max.	maximal
bzw.	beziehungsweise	Me	Methyl
ca.	circa	MHz	Megahertz
CM	Kreuzmetathese	min	Minuten
conc.	concentrated	Mo	Morpholin
Cy	Cyclohexyl	mol%	Molprozent
d	doublet	MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
dba	Dibenzylidenaceton	MWCO	molecular weight cut off
DBU	1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en	N	normal
DC	Dünnschicht-chromatographie	NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
DCM	Dichlormethan	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DCyAm	Dicyclohexylaminomethyl	OcCy	Octacyclohexyl
DEDAM	Diethyldiallylmalonat	OcEt	Octaethyl
DIAD	Di- <i>iso</i> -propylazodicarboxylat	oNf	organophile Nanofiltration
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	org.	organic
DME	Dimethoxyethan	PAN	Polyacrylnitril
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	PANGMA	Polyacrylnitril(glycidil)-methacrylat
ee	enantiomer excess	PDMS	Polydimethylsiloxan
EHO	2-Ethylhexyloxy	PEG	Polyethylenglykol
ESI-MS	electron spray ionization mass spectroscopy	Ph	Phenyl
Et	Ethyl	PI	Polyimid
Et ₂ O	Diethylether	PIB	Poly- <i>iso</i> -buten
eq	Äquivalente	PP	Polypropylen
Et	Ethyl	ppm	parts per million
Fc	Ferrocen	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
FID	flame ionisator detector	ⁱ PrOH	<i>iso</i> -Propanol
Flu	Fluorenyl	q	quartet
GC	Gaschromatographie	RCM	Ringschlussmetathese
GH	Grubbs-Hoveyda	R _f	Retentionsfaktor
ges.	gesättigt	ROM	Ringöffnende Metathese
h	Stunden	ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation
HR-MS	high resolution mass spectroscopy	RT	Raumtemperatur
		s.	siehe

s	singlet	TEA	Triethylamin
sep	septet	THF	Tetrahydrofuran
SIMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinylden	TLC	thin layer chromatography
		TMSA	Trimethylsilylacetylen
SIPr	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazoliden	TMS	Trimethylsilyl/
			Tetramethylsilan
SRNF	solvent resistant nanofiltration	TOF	turn over frequency
T	Temperatur	Tol	Toluol
t	time	TON	turn over number
		TPPTS	Triphenylphosphin-trisulfonat
		w/w	weight percent

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzwerfen.

ALBERT EINSTEIN

1 Motivation der Arbeit

*"Die **katalytische Kraft** scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich zu solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."*

Jöns Jakob Berzelius^[1]

In der modernen chemischen Produktion werden heutzutage mehr als 90 % aller Erzeugnisse unter Zuhilfenahme von katalytischen Prozessen hergestellt.^[2] Die meisten dieser Prozesse bedienen sich hierzu der heterogenen Katalyse, wie beispielweise die Darstellung von Ammoniak aus den Elementen oder die Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenstoffmonoxid und Wasser.

Viele moderne industrielle Verfahren basieren mittlerweile aber auch auf der homogenen Katalyse. Im Gegensatz zur heterogenen Katalyse sind Zugänglichkeit des Katalysators, Selektivität, Aktivität und Stofftransport die maßgeblichen Vorteile dieser homogen katalysierten Prozesse. Dadurch, dass der aktive Katalysator und die Reaktanden homogen in derselben Phase vorliegen, fallen Diffusionsprozesse und Zugänglichkeit der aktiven katalytischen Spezies weitaus weniger ins Gewicht als bei der heterogenen Katalyse. Desweiteren sind moderne homogene Katalysatoren oft speziell designte Moleküle mit definierten chemischen und katalytischen Eigenschaften. Dadurch erreichen homogene Katalysatoren sehr hohe Selektivitäten und können meist bei moderaten Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Viele Spezialchemikalien der chemischen Industrie, wie zum Beispiel Weichmacher, Kunststoffe, pharmazeutische Produkte, aber auch Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren werden heutzutage mittels homogener Katalyse aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen der Petrolchemie dargestellt.^[3]

Für die Wirtschaftlichkeit einer industriellen Anwendung eines katalytischen Prozesses ist neben den reinen Rohstoffpreisen auch der Aufwand zur

Aufarbeitung des Produktstromes maßgeblich. Sowohl die Herstellungskosten des eingesetzten Katalysators als auch der Aufwand zur Isolierung des gewünschten Produkts aus dem Stoffstrom stellen wichtige Kostenfaktoren bei der Auswahl bestimmter katalytischer Anwendungen für industrielle Prozesse dar.^[6]

Während bei heterogenen Prozessen durch einfache Verfahren wie Festbettverankerung der katalytischen Phase oder Filtration der heterogenen Bestandteile der Katalysator effektiv im Reaktor zurückgehalten bzw. abgetrennt werden kann, sind homogene Katalysatoren deutlich schwieriger im System zurückzuhalten. Dadurch dass die Katalysatormoleküle in derselben Phase wie die Reaktanden und Produkte vorliegen, bedarf es spezieller Verfahren zur Aufbereitung des Produktstroms und Abtrennung des Katalysators. Typischerweise kommen hier meist destillative oder extraktive Verfahren zur Anwendung. Auch die Verwendung spezieller Reaktionsmedien wie ionischer Flüssigkeiten^[4], überkritischem CO₂ oder spezieller fluorierter Lösungsmittel^[5] findet hier Anwendung. Falls die eingesetzten Homogenkatalysatoren sich deutlich in ihrer Molekularmasse bzw. Größe von den Reaktanden und Produkten unterscheiden bieten sich zur Abtrennung auch Filtrationsmethoden wie Ultrafiltration, Nanofiltration oder Osmose an.^[2,6]

Die Problematik der Abtrennung von homogenen Katalysatoren aus den Reaktionsmischungen limitiert dessen Einsatz in industriellen Verfahren und steht damit im Fokus einer Vielzahl aktueller Forschungsbemühungen.

Die Motivation dieser Arbeit begründet sich auf dem Einsatz lösemittelstabiler Polymembranen für die Anwendung der organophilen Nanofiltration zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der homogenen Katalyse.

2 Einleitung & Stand der Forschung

2.1 Die homogene Katalyse im Überblick

Moderne Homogenkatalysatoren sind meist Komplexe der späten Übergangsmetalle. Durch Wahl des entsprechenden Metallzentrums und geeigneter Liganden lassen sich spezifische Eigenschaften des Komplexes gezielt einstellen. Solche Übergangsmetallkomplexe können mit Substratmolekülen verschiedene Teilreaktionen (oxidative Additionen, reduktive Eliminierungen oder Insertionsreaktionen) eingehen, die in ihrer Summe den katalytischen Prozess bilden (s. **Abb. 1**).

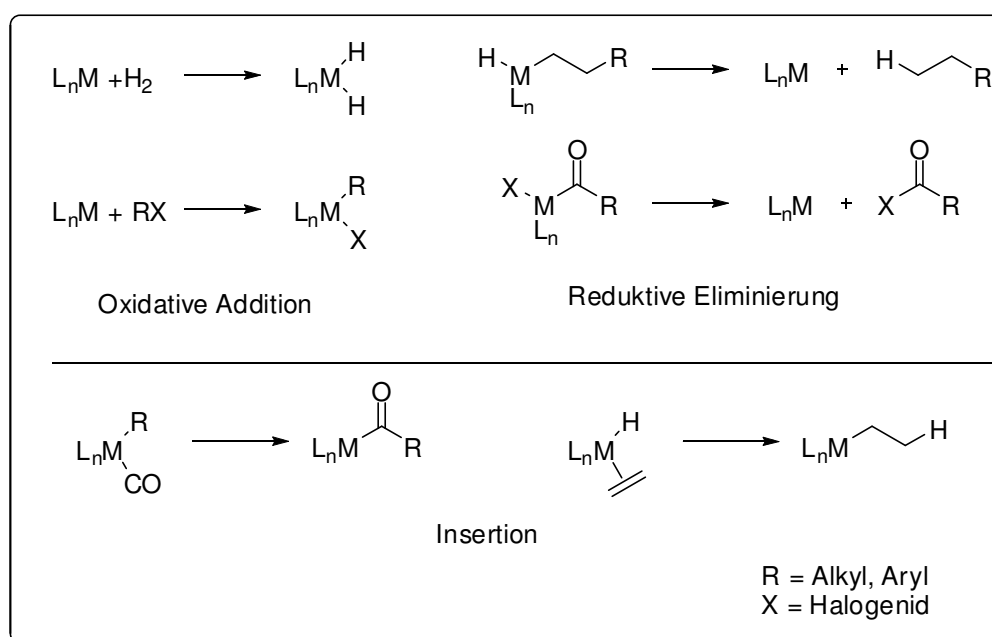


Abbildung 1 (Elementarschritte der homogenen Katalyse)

Die verwendeten Liganden haben dabei sowohl die Aufgabe, den Homogenkatalysator sowohl in Lösung zu halten als auch die katalytisch aktive Spezies zu stabilisieren. Dabei sind die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Komplexes größtenteils von der Ligandensphäre abhängig. Typische Liganden, die bei modernen Homogenkatalysatoren Anwendung finden,

sind Alkyl- und Arylphosphine, Phosphite und Carbenliganden wie beispielweise *N*-heterocyclische Carbene (NHC) (s. **Abb. 2**).^[3,6]

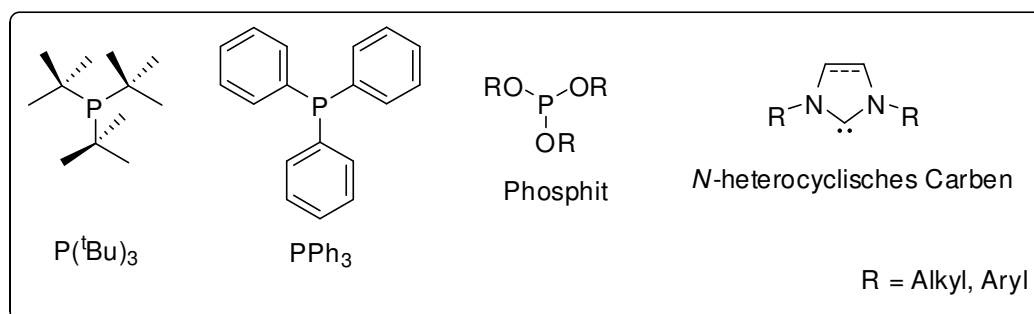


Abbildung 2 (typische Liganden für Homogenkatalysatoren)

Während die meisten katalytischen Prozesse im industriellen Maßstab heterogener Natur sind, finden Homogenkatalysatoren insbesondere bei der Synthese von Feinchemikalien, pharmazeutischen Produkten und Veredelung von Bulk-Chemikalien immer breitere Anwendung. Typische Reaktionen hierbei sind Carbonylierungen, Hydroformylierungen, Hydrocyanierungen, (asymmetrische) Hydrierungen und Polymerisationen.^[6]

Mit über 10 Millionen Tonnen Produkt pro Jahr stellt die Hydroformylierungsreaktion mittlerweile eine der meist genutzten industriellen Anwendungen der homogenen Katalyse dar.^[7] Hierbei werden Alkene, die als petrochemische Grundstoffe anfallen, zu den mannigfaltig einsetzbaren Aldehyden umgesetzt (s. **Abb. 3**).

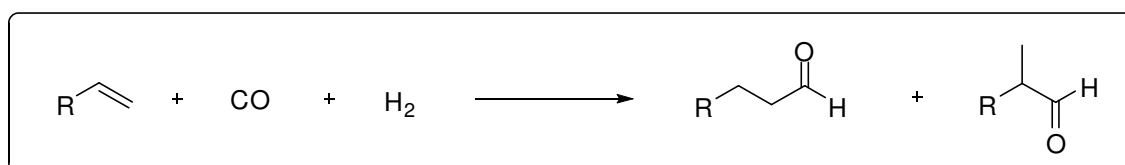


Abbildung 3 (Hydroformylierung von Alkenen zu Aldehyden)

Mit zu dem wichtigsten Produkt der industriellen Hydroformylierung gehört *n*-Butyraldehyd, welches aus Propylen zugänglich ist und unter anderem zu 2-Ethylhexanol und Butanol weiterverarbeitet werden kann.^[8,11]

Ein breites Spektrum in der aktuellen Forschung zur homogenen Katalyse nehmen die Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen und die Olefinmetathese ein.

Die meistgenutzten Katalysatoren für die Pd-Kreuzkupplungsreaktionen, wie beispielsweise die Suzuki-Miyaura Kupplung^[13,14] oder die Sonogashira-Hagihara Kupplung^[15,16] genauso wie die Buchwald-Hartwig Aminierung^[17,18,19] basieren auf Pd-Phosphin Komplexen. Dabei wird in der Regel der aktive Komplex erst *in situ* aus einem Palladium-Präkursor und dem Phosphin im Überschuss durch Reduktion des Palladiums und Ligandenkoordination gebildet. Der resultierende Pd⁰-Phosphin – Komplex kann jetzt mit den entsprechenden Reaktanden durch oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung den katalytischen Zyklus durchlaufen (s. **Abb. 4**).

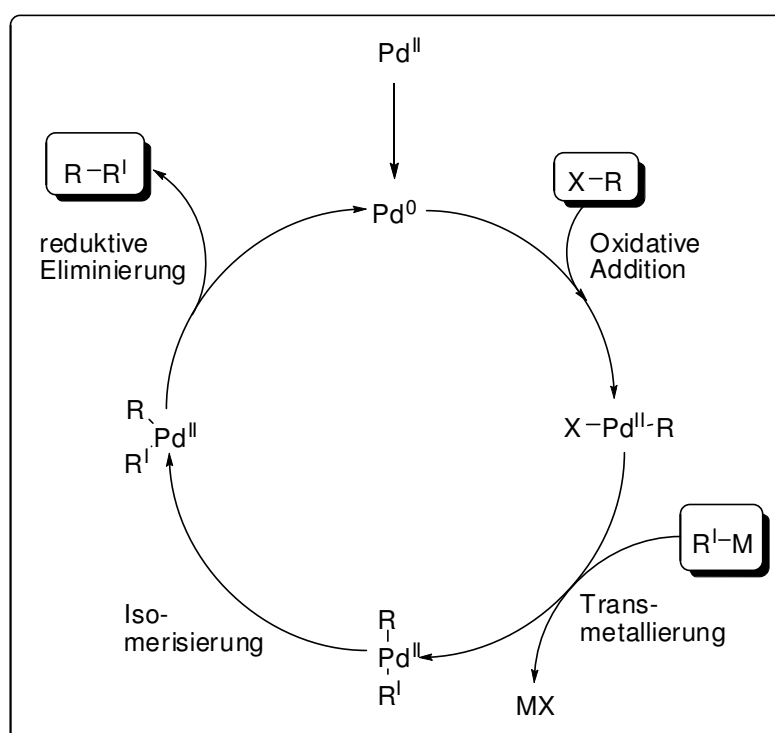


Abbildung 4 (Allgemeiner Katalysezyklus für Pd-Kreuzkupplungen)

Die Vielzahl verschiedener Namensreaktionen verdeutlicht die Mannigfaltigkeit der Synthesemöglichkeiten innerhalb der Kreuzkupplungskatalyse (s. **Abb 5**). Industrielle Anwendung findet die Suzuki-Kupplung beispielsweise in der Synthese des Antibiotikums *Vancomycin* oder dem Fungizid *Boscalid*.^[2,26] Desweiteren werden Palladium-Phosphin Komplexe auch häufig in der

Darstellung von Feinchemikalien für Hydrosilylierungen, Hydrocyanierungen, Aminierungen und den erwähnten Kreuzkupplungen verwendet.^[6,27]

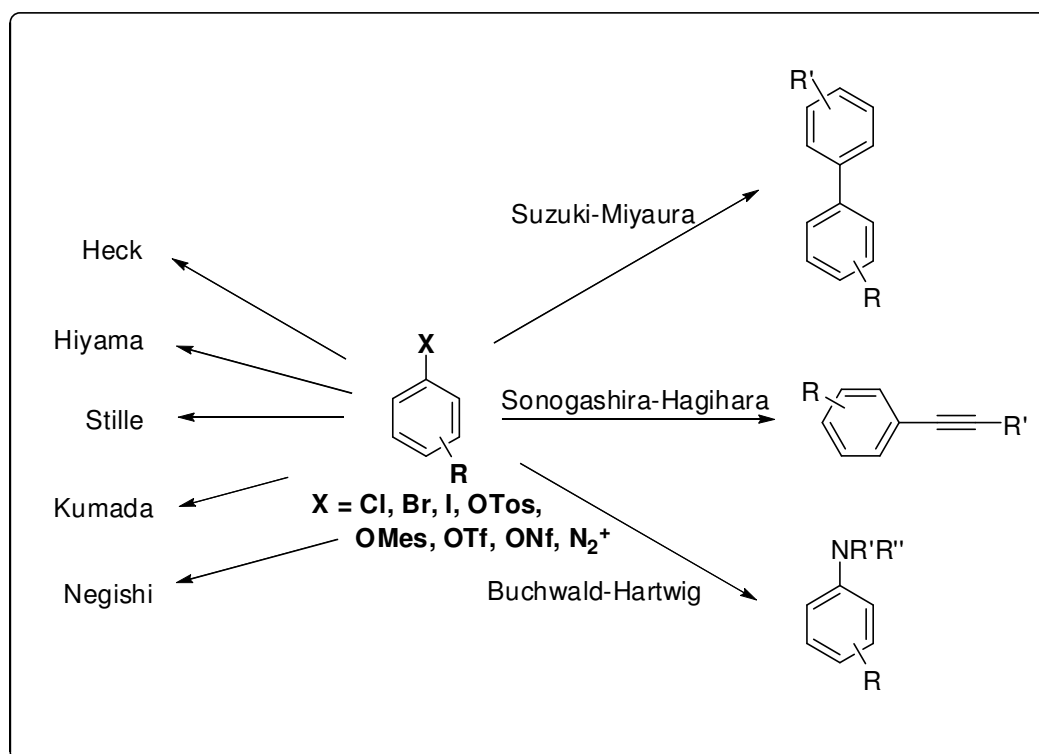


Abbildung 5 (Auswahl an Pd-Kreuzkupplungsreaktionen)

Neben den Phosphinen kommen mittlerweile auch vermehrt *N*-heterocyclische Carbene als Liganden zum Einsatz, allerdings erreichen diese bisher noch nicht die Leistungsfähigkeit ausgereifter Phosphin-Systeme.^[20,21] Dennoch finden *N*-heterocyclische Carbene in der homogenen Katalyse immer breitere Anwendung als Liganden. Beispielsweise beinhalten Komplexe für die Olefinmetathese nach dem *Grubbs*-Typ fast nur noch NHC-Liganden (s. **Abb. 6**).^[22,23,24]

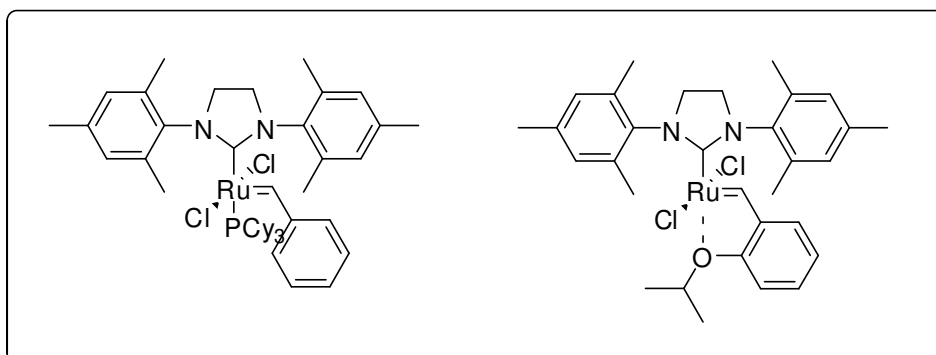


Abbildung 6 (*Grubbs*-Typ Katalysatoren für die Olefinmetathese)

2.1.2 Die Olefinmetathese

Olefinmetathese bezeichnet die Austauschreaktion von Alkylidenfragmenten zwischen Olefinen.^[22,31] Dabei steht der Begriff Metathese für den Austausch von Molekülfragmenten und entstammt dem Griechischen μεταθεσις (Transport). Während die erste Metathesereaktion bereits 1931 bei der Reaktion von Propylen zu Ethylen und But-2-en beobachtet wurde, konnte dies erst in den 50er Jahren von Chemikern von *Du Pont*, *Standard Oil* und *Philips Petroleum* als katalysierte Reaktion verstanden werden. Die Katalysatoren für diese frühe Form der Olefinmetathese waren zunächst Metallsalze auf Basis von Wolfram oder Molybdän.^[29]

Bereits bevor die ersten definierten Komplexe für die Olefinmetathese synthetisiert werden konnten, gelang es *Chauvin et al.* im Jahr 1970 einen Mechanismus für die Metathese vorzuschlagen (s. **Abb. 7**).^[30] Hierbei reagiert eine Metall-Alkylidenspezies reversibel mit einem Olefin und bildet einen Metall-Cyclobutan-Übergangszustand aus. Dieser kann nun durch Verlust eines Alkylidens eine neue Metall-Alkylidenspezies ausbilden, welche ihrerseits wieder mit einem Olefin reagieren kann. Da die Reaktionsschritte reversibel und kinetisch kontrolliert sind, lässt sich die Olefinmetathese durch Wahl geeigneter Substrate und Bedingungen leicht in die gewünschte Richtung lenken. Meist werden endständige Olefine zur Reaktion gebracht, da so das mögliche Metatheseprodukt Ethen leicht aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann.

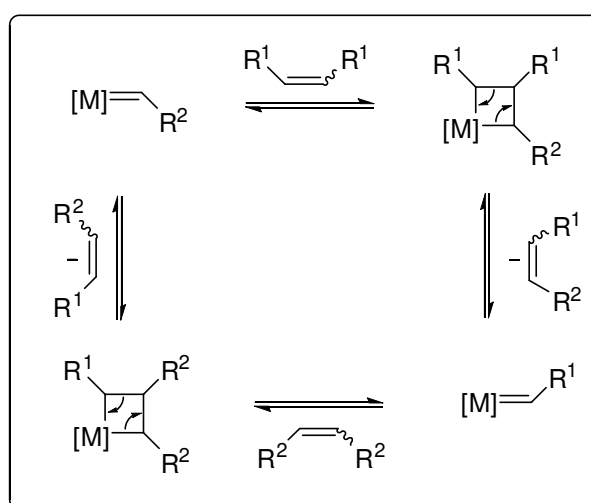


Abbildung 7 (Chauvin-Mechanismus für die Olefinmetathese)

Obwohl die Übergangszustände für Modellsysteme mit Rutheniummethyliden-komplexen und Ethylen nachgewiesen werden konnten,^[32] sind gerade für komplexere Systeme noch nicht alle Teilschritte des Katalysezyklus verstanden und identifiziert. Dennoch ist der Mechanismus nach Chauvin heute allgemein akzeptiert.^[23]

Durch Versuche zur Synthese von stabilen Metall-Alkyl-Verbindungen des Typs $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5$ mittels der Reaktion von $\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ mit $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$ entdeckte *Richard R. Schrock* den ersten stabilen Metall-Alkyliden-Komplex $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CHCMe}_3$.^[31,33] Im Anschluss an diese zufällige Entdeckung gelang ihm die Darstellung verschiedener Tantal- und Niobalkyliden bzw. -acetylen Komplexe.^[34]

Die ersten Ergebnisse bezüglich den katalytischen Eigenschaften dieser neuartigen definierten Metall-Alkyliden-Komplexe in der Olefinmetathese konnten von *Schrock* im Jahr 1980 publiziert werden.^[35]

Im Anschluss gelang es ihm, die Komplexe bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften immer weiter zu optimieren, so dass die sogenannten *Schrock-Katalysatoren*^[36] heutzutage zu den aktivsten Katalysatoren in der Olefinmetathese zählen (s. **Abb. 8**).

Der Nachteil der Wolfram- und Molybdän-Alkyliden-Komplexe nach *Schrock* ist deren Sensitivität gegenüber Sauerstoff, Wasser und funktionellen Gruppen in den umzusetzenden Substraten.

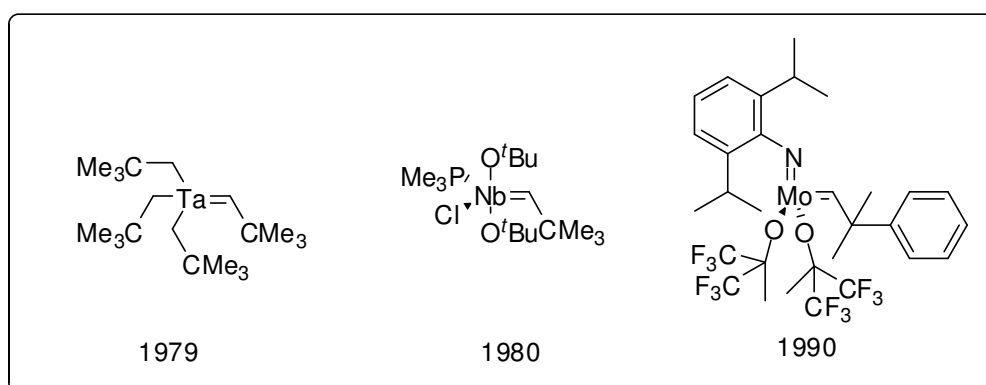


Abbildung 8 (Metall-Alkyliden Komplexe nach *R. R. Schrock*)

Dennoch besitzen die Komplexe dieser Art auch heute noch ein breites Anwendungsspektrum. So gelang es *R. R. Schrock* und *A. Hoveyda* im Jahr

2009 neuartige chirale Mo-Komplexe nach dem *Schrock*-Typ zu synthetisieren, welche die effiziente enantioselektive Olefinmetathese zur Darstellung von (+)-Quebrachamin durch Olefinmetathese erlauben (s. **Abb. 9**).^[37]

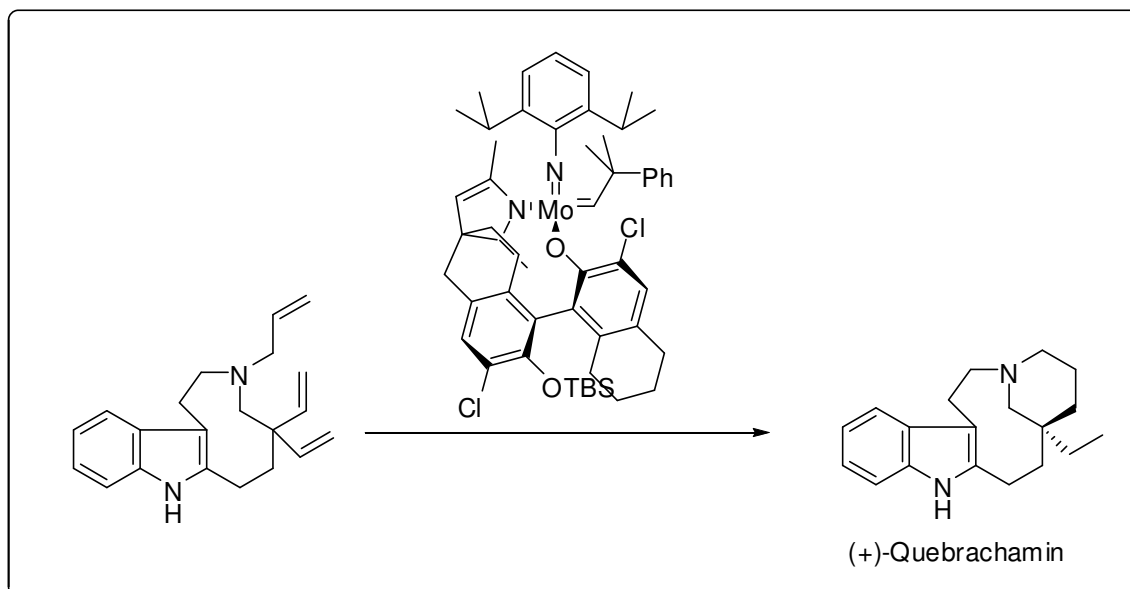


Abbildung 9 (Enantioselektive Olefinmetathese nach Schrock und Hoveyda)

Auf Basis der Tatsache, dass Ruthenium-Verbindungen deutlich geringere Elektrophilität gegenüber harten Lewis-Basen wie Sauerstoff und Stickstoff zeigen als entsprechende Wolfram- oder Molybdän-Verbindungen, forschte *R. H. Grubbs* vermehrt auf dem Gebiet der Ruthenium-Alkyliden-Verbindungen. Bereits im Jahr 1966 wurde RuCl_3 als Katalysator zur Polymerisation von Cyclobuten und 3-Methylcyclobuten bzw. Norbornen (Norsorex-Prozess) eingesetzt. Doch erst *Grubbs et al.* gelang es im Jahr 1993 die ersten definierten aktiven Ruthenium-Alkylidenkatalysatoren darzustellen.^[38] Diese basierten auf einem Ru(II) dichlorodiphosphinoalkyliden-System und zeigten gute bis sehr gute Aktivitäten in der Ringschlussmetathese von endständigen Alkadienen zu cyclischen Olefinen (s. **Abb. 10**).

Drei Jahre später konnte *Grubbs* einen leicht modifizierten Komplex darstellen, welcher bis zum heutigen Tage unter dem Namen *Grubbs 1st Generation Catalyst*, kurz *Grubbs I*, kommerziell erhältlich ist (s. **Abb. 11**).^[39,40]

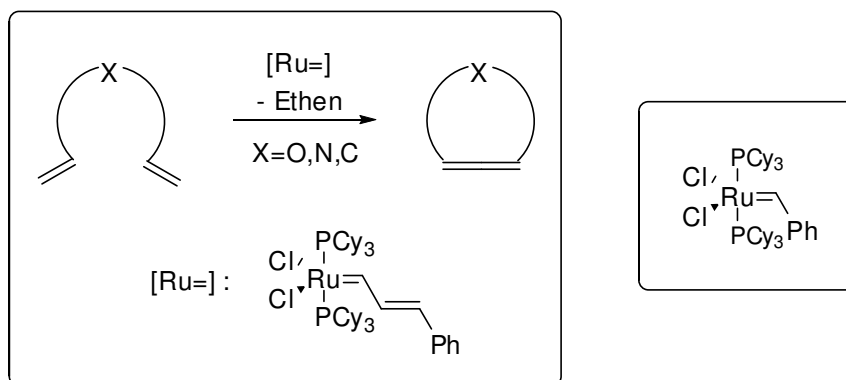


Abbildung 10 u. 11 (Metathese nach Grubbs 1993, *1st Generation Grubbs Catalyst*)

Auf Basis der mechanistischen Annahme, dass der Aktivierungsschritt der Olefinmetathese im Falle dieses Komplexes in der Dissoziation eines der beiden Phosphinliganden besteht, tauschte *Grubbs* im Jahr 1999 einen dieser Liganden gegen einen NHC-Liganden aus.^[41,42] Dabei sollten die hervorragenden σ -Donor Eigenschaften der NHC-Liganden^[43] den Komplex weiter stabilisieren und durch Erhöhung der Elektronendichte am Rutheniumzentrum die Dissoziation des Phosphins begünstigen. Der resultierende Komplex zeigte sowohl eine erhöhte Aktivität als auch eine bessere thermische Stabilität gegenüber dem *Grubbs I* Komplex und ist bis heute unter dem Namen *Grubbs 2nd Generation Catalyst*, kurz *Grubbs II*, kommerziell erhältlich (s. **Abb. 12**).

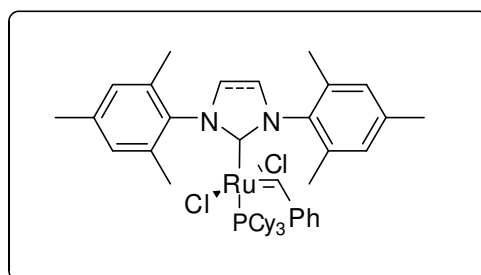


Abbildung 12 (2nd Generation Grubbs Catalyst)

Die Arbeitsgruppe um *Amir H. Hoveyda* stellte Ende der 90er Jahre durch Metatheseversuche mit 2-Propoxy-Styrol und dem *Grubbs I* Katalysator fest, dass sich mit diesem Substrat sowohl aus dem *Grubbs I* als auch aus dem *Grubbs II* Komplex stabile neue Verbindung darstellen und isolieren lassen.^[44,45] Diese neuen Komplexe sind heute unter dem Namen *Grubbs-Hoveyda-*

Katalysator bekannt und zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Luft, Wasser und funktionellen Gruppen aus (s. **Abb. 13**).^[46]

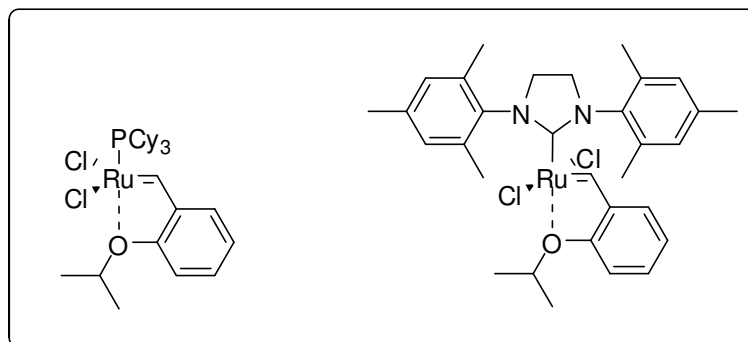


Abbildung 13 (Grubbs I – bzw. Grubbs II – Hoveyda Komplex)

Ein modernes Anwendungsbeispiel des Grubbs-Hoveyda Katalysators zur Darstellung eines chiralen Naturstoffs ist die Synthese von (+)-Monomorin nach *Silvani et al.*^[53] Hierbei kann aus einem enantiomerenreinen geschützten 2-Allylpyrrolidin-Derivat mittels Kreuzmetathese mit But-3-en-2-on durch Einsatz von 5 mol% Grubbs-Hoveyda-Katalysator und anschließender Hydrierung der entsprechende Indolizin-Zyklus gewonnen werden. Anschließende Reduktion, Wittig-Reaktion und Hydrierung führt zum enantiomerenreinen (+)-Monomorin (s. **Abb. 14**).

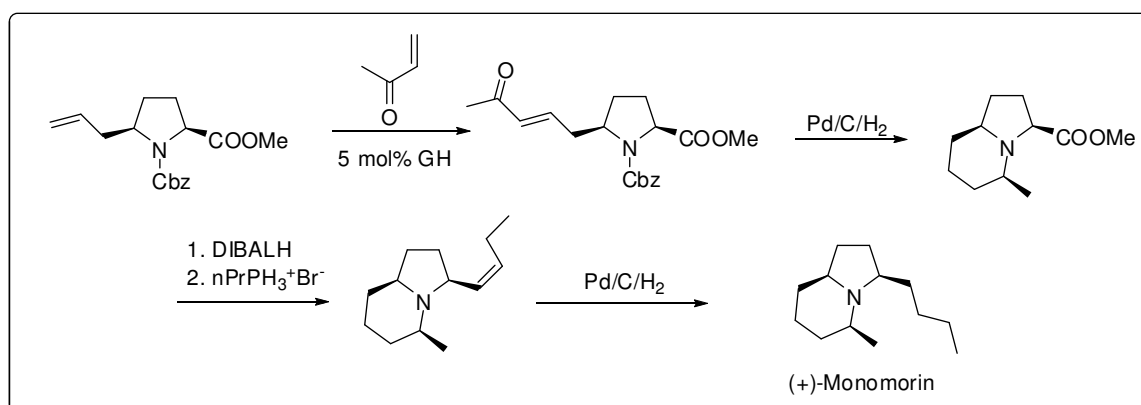


Abbildung 14 (Monomorin-Darstellung mithilfe der Olefinmetathese)

Aufgrund ihrer Robustheit gelten die Grubbs-Hoveyda-Systeme heute als recyclebare und ideal modifizierbare Katalysatorklasse. So gelang es *Grela et al.*^[47] und *Blechert et al.*^[48] in den vergangenen Jahren hochaktive und stabile Varianten zu entwickeln. Desweiteren basieren die meisten modernen

Katalysatorsysteme in Bezug auf Wiederverwendbarkeit und Verwendung sogenannter *Green solvents* auf dem Grubbs II – Hoveyda-Komplex. Dazu gehören sowohl polymergeträgte Komplexe, immobilisierte Katalysatoren als auch wasserlösliche Systeme.

2.1.3 N-heterocyclische Carbene (NHC)

N-heterocyclische Carbene (kurz NHC) stellen eine stabile Variante der Methylen-artigen Carbene dar. Sie weisen ein Carben-Zentrum auf, das meist zwischen zwei Stickstoffatomen platziert ist und durch eine Ethyl- oder Ethylenbrücke cyclisiert wird. Die p_π -Orbitale des Carbenkohlenstoffes erfahren dabei durch die π -Elektronen der benachbarten Stickstoffe eine energetische Anhebung, während das σ -Orbital davon kaum beeinflusst wird. Dadurch befindet sich das N-heterocyclische Carben in einem Singulett-Grundzustand (1A_1). N-heterocyclische Carbene gehören zu den relativ stabilen Carbenderivaten, welche sich sogar in kristalliner Form isolieren lassen. Sie zeichnen sich zudem als Liganden für Übergangsmetallkomplexe mit hervorragenden σ -Donor-Eigenschaften aus.^[54] Dabei konnte *Nolan et al.* zeigen, dass NHC-Liganden sogar höhere σ -Donor-Eigenschaften aufweisen als Trialkylphosphin-Liganden.^[70] Die allgemeinen Donoreigenschaften verschiedener N-heterocyclischer Carbene untereinander und im Vergleich mit anderen $2e^-$ -Liganden konnten unter anderem von *Leuthäuser*^[89] und *Gusev*^[90] durch Untersuchungen der CO-IR-Banden in Übergangsmetall(CO)_n-NHC Komplexen quantifiziert werden.

Die ersten Berichte über N-heterocyclische Carbene stammen aus dem Jahr 1960 von *Wanzlick et al.* basierend auf seinen Untersuchungen zur α -Eliminierung von Chloroform aus N,N-Diphenyl-1-trichlormethylimidazolidin.^[55] Allerdings gelang es ihm nicht das freie Carben zu isolieren, sondern nur das Dimer des Carbens (s. **Abb. 15**).

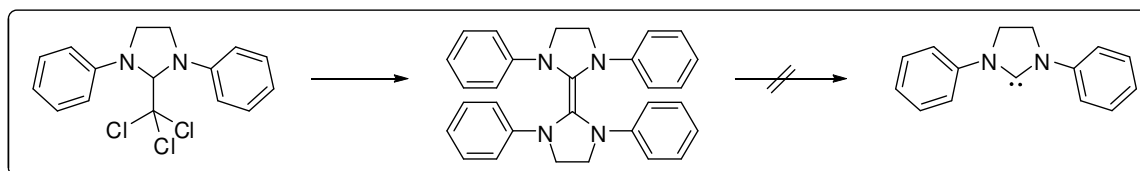


Abbildung 15 (Erste Darstellungsversuche eines *N*-heterocyclischen Carbens)

Weitere Versuche von *Wanzlick*^[56] und später *Öfele*^[57] führten zwar zu den ersten definierten Übergangsmetallkomplexen mit NHC-Liganden aber nicht zu den freien Carbenen.

Erst im Jahr 1991 gelang es *Arduengo et al.* die ersten freien *N*-heterocyclischen Carbene in kristalliner Form zu isolieren.^[58] Dabei behandelte er *N,N*-Diadamantylimidazoliumchlorid mit Natriumhydrid in THF und konnte nach dem Entfernen des anfallenden NaCl das freie Carben des *N,N*-Diadamantylimidazols als luftstabile Kristallnadeln gewinnen (s. **Abb. 16**).

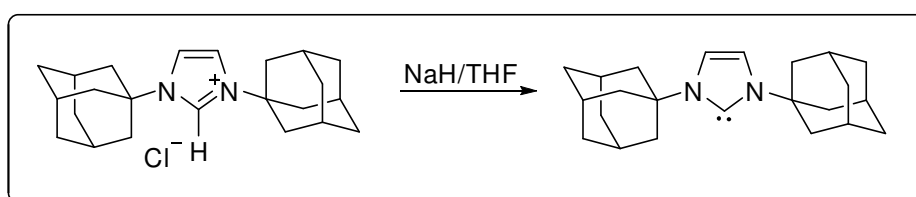


Abbildung 16 (Erstes kristallines NHC nach Arduengo)

Wenige Jahre später konnte *Arduengo* dann auch die postulierten Carbene *Wanzlicks*^[59] als stabile freie NHCs darstellen.^[60]

Heutzutage stellen *N*-heterocyclische Carbene neben den Phosphenen eine der wichtigsten Ligandenklasse in der Komplexchemie dar. Dabei werden NHC-Liganden aufgrund ihrer starken σ -Donor-Fähigkeiten und äußerst schwachen π -Akzeptor-Eigenschaften generell als „Zuschauerligand“ eingesetzt, d. h. sie weisen eine äußerst geringe Tendenz zur Dissoziation auf und übertragen ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften direkt auf das Metallzentrum.

Die einfachste Darstellungsrouten für ungesättigte (Imidazol-2-yliden)- und gesättigte (Imidazolin-2-yliden)-basierte *N*-heterocyclische Carbene geht von den entsprechenden 5-gliedrigen Heterocyclen aus. Dabei werden diese an den Stickstoffen jeweils alkyliert, was zu den entsprechenden Azolium bzw. Azolinium-Salzen führt (s. **Abb. 17**).^[54]

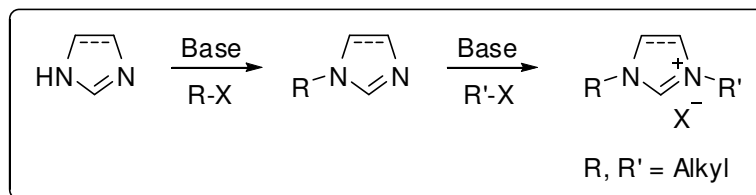


Abbildung 17 (Alkylierung von Imidazol(in) zu den entsprechenden NHC-Salzen)

Eine einfache Möglichkeit zur Synthese symmetrischer *N,N'*-alkylierter und -arylierter Imidazolium- und Imidazoliniumsalze geht von den jeweiligen primären Aminen oder Anilinen aus. Diese können säurekatalysiert mit Glyoxal zum Ethandiimin umgesetzt werden. Reaktion des Diimins mit Formaldehyd führt zum symmetrischen Imidazoliumsalz, Reduktion des Diimins zum Diamin und Ringschlussreaktion mit Ameisensäureorthoester zum Imidazoliniumsalz (s. **Abb. 18**).^[61,62]

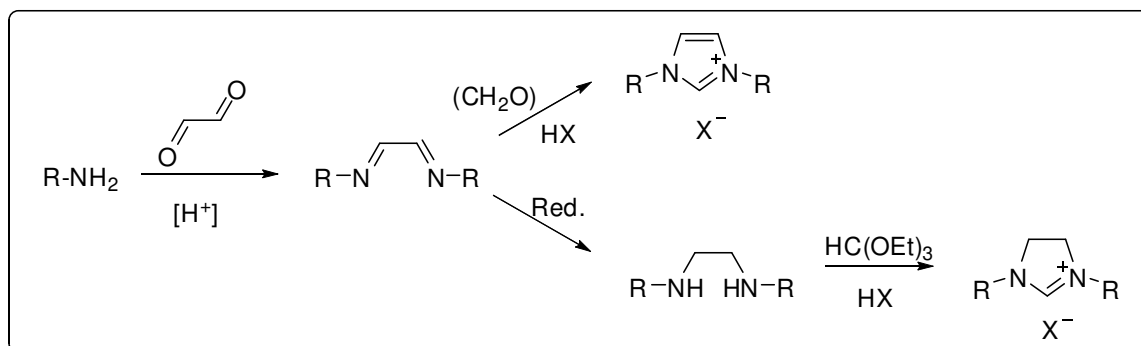


Abbildung 18 (Klassische Route zur Synthese von NHC-Salzen)

Neben diesen allgemeinen Routen zur Darstellung *N*-heterocyclischer Carbene bzw. ihrer Salze konnten in den letzten Jahren noch eine Vielzahl weiterer Synthesewege für die unterschiedlichsten NHC-Derivate entwickelt werden. Dazu gehören mehrkernige *N*-heterocyclische Carbene, polydentate Systeme, Carbene mit zusätzlichen Donor-Funktionalisierungen, cyclische NHCs oder auch eine Vielzahl an chiralen Varianten.^[54,63,67] Halogenierte Imidazolium- bzw. Imidazolinium-Salze lassen sich selbst durch homogene Katalyse (Kreuzkupplungen) modifizieren und funktionalisieren (s. **Abb. 19**).^[68]

Die Darstellung von NHC-Metall-Komplexen aus ihren Salzen bzw. Vorstufen gelingt entweder durch Reaktion eines geeigneten Metall-Präkursors mit dem freigesetzten *N*-heterocyclischen Carben oder mittels verschiedener *in situ* Methoden.

Neben der Verwendung von Übergangsmetallkomplexen in der Olefinmetathese, der Kreuzkupplungskatalyse oder auch der Hydroformylierung finden NHCs heutzutage auch Anwendung in einer Vielzahl weiterer homogenkatalytischer Verfahren, wie Hydrierungen^[64], Hydrosylierungen^[65,69] oder der Organokatalyse^[66].

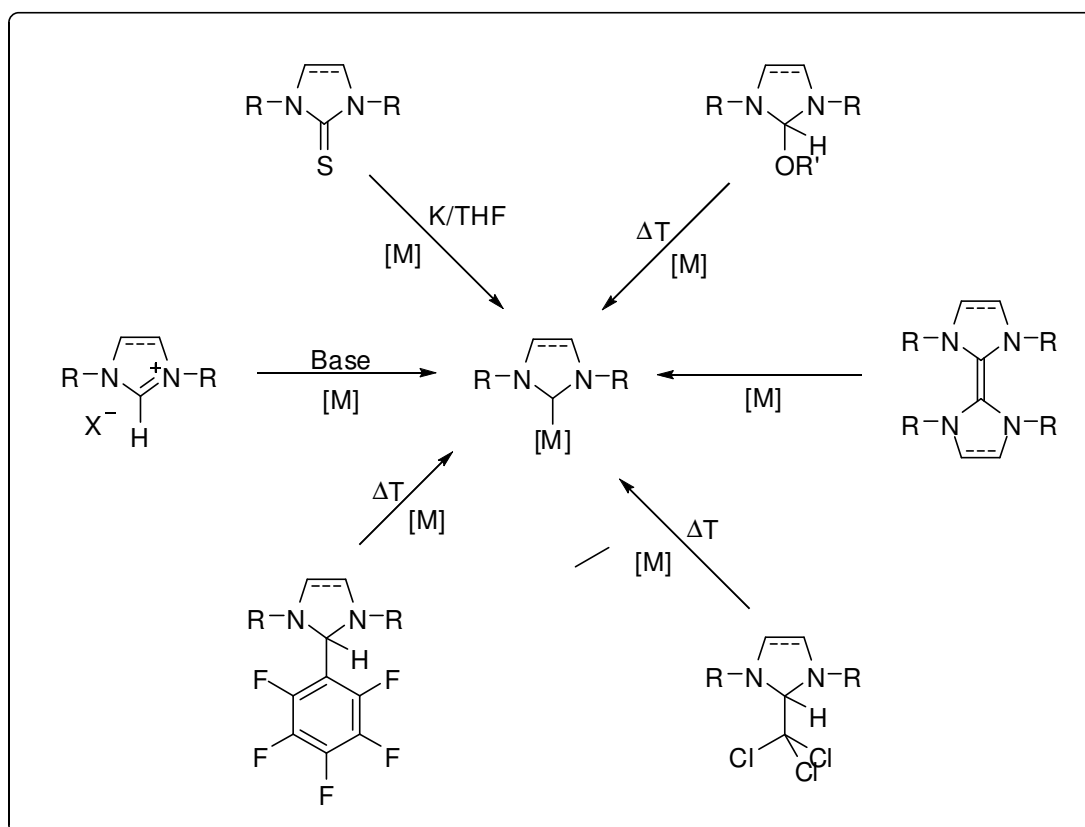


Abbildung 19 (Standardmethoden zur Darstellung von NHC-Komplexen)

2.1.4 Palladium-NHC Komplexe in Kreuzkupplungsreaktionen

Nachdem bereits in den frühen 90er Jahren die Ähnlichkeit zwischen Phosphin- und NHC-Liganden^[71,72,73] festgestellt und erste Übergangsmetallkomplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden dargestellt wurden, nahmen die Anstrengungen bezüglich der Erforschung von entsprechenden Komplexen und deren katalytischen Eigenschaften deutlich zu.^[74]

Die ersten Palladium-NHC Komplexe mit katalytischer Aktivität konnten von *Herrmann et al.* bereits im Jahr 1995 vorgestellt werden.^[75] Hohe Aktivität bei der Suzuki-Kupplung von Chloraromaten wurde dann im Jahr 2002 mit Hilfe eines Bis-Diadamantyl-NHC-Pd⁰-Komplexes erreicht (s. **Abb. 20**).^[76]

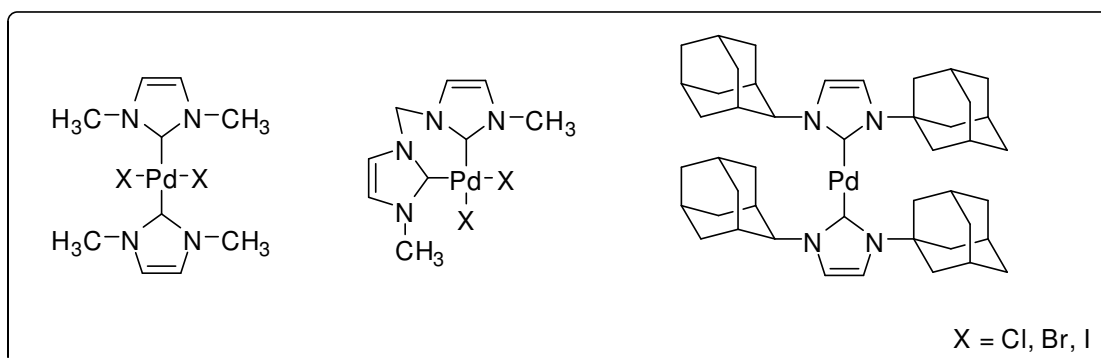


Abbildung 20 (Erste aktive Pd-NHC Komplexe für Kreuzkupplungen)

In der Buchwald-Hartwig-Aminierung fanden Palladium- NHC-Komplexe bereits im Jahr 2000 erste Anwendung und zeigten gute Aktivitäten bei der Kupplung von Chloraromaten mit sekundären Aminen.^[77] Dabei entstand der Pd-NHC-Komplex *in situ* durch Deprotonierung des Imidazolium-Salzes mit einer starken Base unter Gegenwart von Pd(dba)₂ bzw. Pd₂(dba)₃ (s. **Abb. 21**).

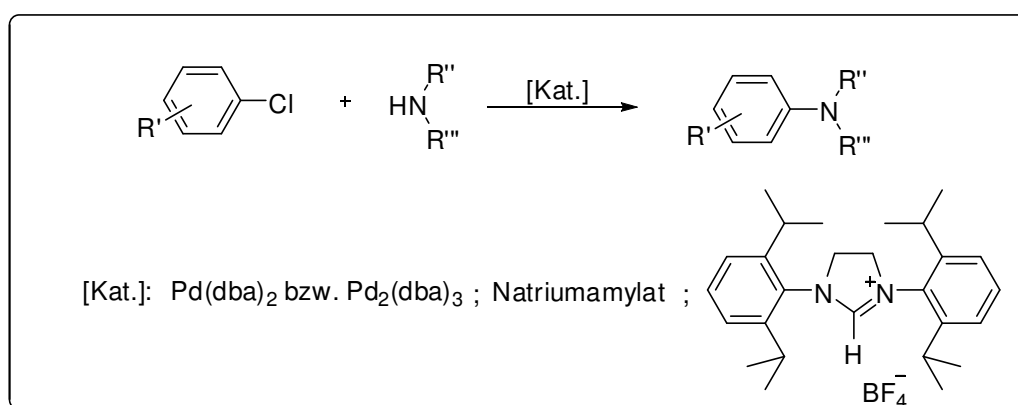


Abbildung 21 (Aminierungsreaktion mit Pd-Präkursor und NHC-Salz)

Während in den Anfängen der Pd-NHC-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen die aktive Spezies generell *in situ* durch Deprotonierung des NHC-Salzes in Gegenwart einer geeigneten Palladium-Verbindung generiert wurde, gelang es *Nolan et al.* definierte Pd(II)-NHC-Allyl-Komplexe darzustellen.^[78,79] Dabei ging er

von einem Palladium-Allyl-Dichloro-Dimer aus, welches er in THF mit 2 Äquivalenten NHC-Salz und einer Base umsetzte (s. **Abb. 22**). Der dabei gebildete Pd(NHC)allyl(Cl)-Komplex konnte problemlos an Luft aufgearbeitet und in hohen Ausbeuten isoliert werden.

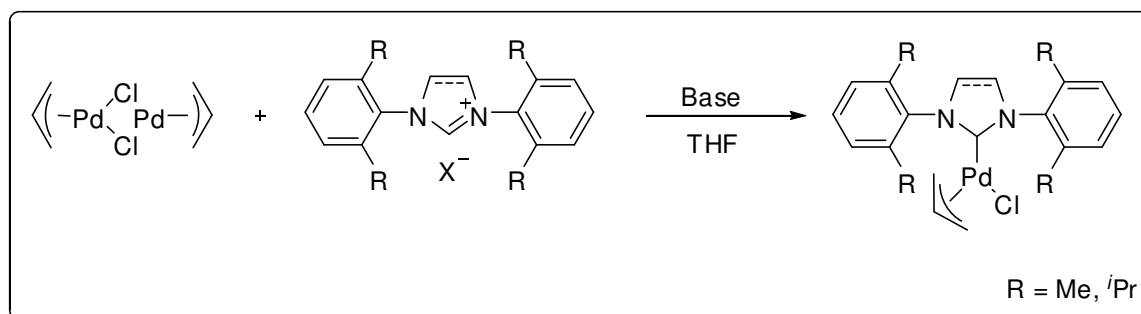


Abbildung 22 (Darstellung von Pd(NHC)allyl(Cl)-Komplexe nach *Nolan* 2002)

Im Jahr 2006 veröffentlichten *Nolan* und *Navarro* eine vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung der Pd(NHC)allyl(Cl)-Komplexe im Multigramm-Maßstab.^[80] Dabei deprotonierten sie das Imidazoliumsalz mit KO^tBu in Isopropanol und fügten unter Argon das Pd(allyl)-Dimer hinzu. Nach Zugabe von Wasser konnte der Pd(NHC)allyl-Cl Komplex ausgefällt und in reiner Form isoliert werden.

Der Aktivierungsschritt zur Generierung der aktiven Spezies aus dem Pd(NHC)allyl(Cl)-Komplexen beinhaltet die Behandlung des Komplexes mit einer starken Base, meist Alkoholat oder Hexamethyldisilazid. Dabei wird aus dem Komplex Allyl-^tButyl-Ether bzw. *N,N*-Bis(Trimethylsilyl)allylamin und Chlorid abgespalten, wodurch ein Pd⁰-NHC System gebildet wird (s. **Abb. 23**). Dieser Pd⁰-Komplex kann jetzt den katalytischen Zyklus beschreiten.^[78]

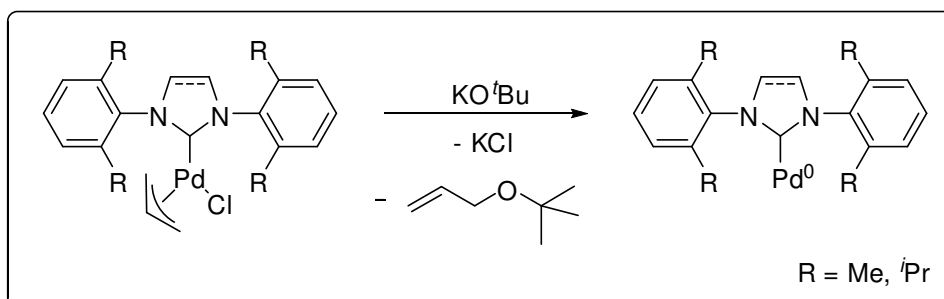


Abbildung 23 (Freisetzung der aktiven Pd⁰-NHC-Spezies)

Die Aktivität des entsprechenden $\text{Pd}^0\text{-NHC}$ -Katalysators sowohl in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung als auch in der Buchwald-Hartwig-Aminierung ist direkt abhängig von der Natur des NHC-Liganden selbst. So sind Komplexe mit Isopropyl in *ortho*-Stellung der Aryl-Reste des NHCs signifikant aktiver als die Komplexe mit Methyl in entsprechender Position. Ebenso erreichen die Systeme mit gesättigten Rückgrad am NHC (Imidazolin) höhere und schnellere Umsätze als ihre ungesättigten Strukturanaloga.^[79]

Nolan et al. stellte weiterhin fest, dass die Varianz des Allyl-Coliganden im Katalysator-Präkursor ebenso großen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Komplexes nimmt (s. **Abb. 24**).^[81]

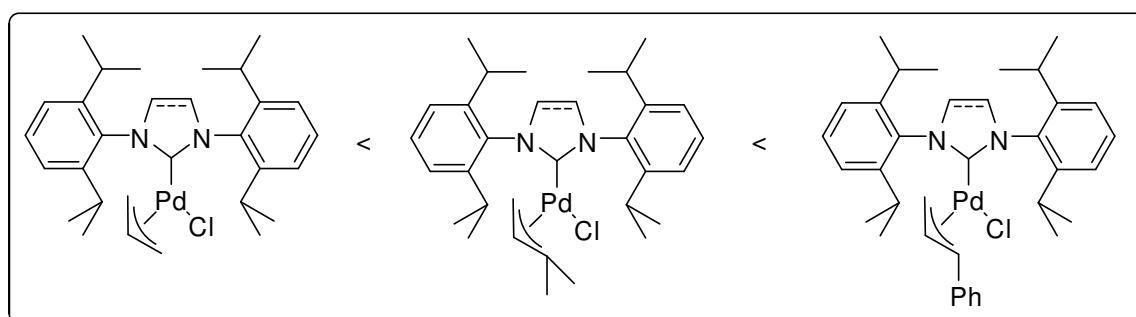


Abbildung 24 (Katalytische Aktivität in Abhängigkeit des Allyl-Rests)

Dabei erreichen die Präkatalysatoren mit Cinnamyl-Coligand und gesättigten Rückgrad des NHCs die besten Ergebnisse in einer Reihe verschiedener Suzuki-Miyaura- und Buchwald-Hartwig-Kupplungsreaktionen.

Für Buchwald-Hartwig-Aminierungen nimmt zusätzlich auch das verwendete Lösungsmittel in Verbindung mit der Base einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des verwendeten $\text{Pd}(\text{NHC})\text{allyl}$ -Katalysators. Obwohl im klassischen System Dimethoxyethan als Lösungsmittel und KO^tBu als Base verwendet wird, fand *Caddick et al.* im Jahr 2008 heraus, dass eine Kombination aus THF und LHMDS zu deutlich gesteigerter Reaktivität des verwendeten Katalysators führt.^[82] Dabei verglich *Caddick* verschiedenste Lösungsmittel (1,4-Dioxan, Toluol, Et_2O , DME, THF, DMF, DMA) jeweils mit KO^tBu und mit LHMDS als Base. Das System aus THF und LHMDS kuppelte dabei 2-Bromtoluol mit Morpholin in wenigen Minuten nahezu quantitativ, während

unter denselben Bedingungen bei der Kombination von DME mit KO^tBu auch nach Stunden kein merklicher Umsatz zu erzielen war.

2.2 Katalysatorabtrennung und *Green Chemistry*

Die Begriffe *nachhaltige Chemie* bzw. *Green Chemistry* veranschaulichen die Problematik in der chemischen Industrie, die mit der Abtrennung von Homogenkatalysatoren einhergeht.^[88]

Dabei spielt der Kostenfaktor der eingesetzten Katalysatoren eine maßgebliche Rolle. Eine Großzahl moderner Homogenkatalysatoren beinhalten Edelmetalle mit zum Teil erheblichen Rohstoffpreisen, wie beispielsweise Palladium oder Rhodium. Selbst einfache Katalysatoren wie Pd(OAc)₂/PPh₃ für C-C Kupplungsreaktionen können so schon aufgrund des Edelmetalls einen deutlichen Kostenfaktor in der industriellen Synthese darstellen. Aber auch speziell designte Liganden können die Katalysatorkosten so weit in die Höhe treiben, dass eine Abtrennung und idealerweise verlustfreie Rückführung des Katalysators ökonomisch unverzichtbar wird.

Des Weiteren erzwingen Schwermetallgrenzwerte und internationale bzw. europäische Richtlinien zur Reinheit von pharmazeutischen Produkten^[83,84] eine möglichst quantitative Abtrennung des Katalysators aus dem Produkt. Dabei spielt in diesem Fall die Rückführung des aktiven Katalysators bzw. die zerstörungsfreie Abtrennung nur noch eine untergeordnete Rolle.

Während im Labormaßstab in den meisten Fällen eine chromatographische Aufarbeitung die einfachste Methode zur Produktaufreinigung nach angewandter homogener Katalyse darstellt, ist dieser Arbeitsschritt großtechnisch nicht umsetzbar. Vielmehr zählen hier Verfahren wie Destillation und Extraktion zu den angewandten Aufreinigungsschritten. Eine weitere Methode ist die Rückhaltung von Homogenkatalysatoren mittels verschiedener Filtrationstechniken. Hierbei stehen insbesondere polymergeträgerte bzw. immobilisierte Komplexe im Fokus der Forschungsarbeiten, da diese Varianten der homogenen Katalysatoren die

Möglichkeit der Filtration oder auch Fällung mit anschließender Filtration zur Abtrennung und Wiederverwendung erlauben.^[51]

Bereits im Jahr 2000 gelang es *Yao et al.* einen Grubbs-Hoveyda-Komplex über den Alkyliden-Liganden an ein Polyethylenglykol-Gerüst zu binden (s. **Abb. 25**).^[49] Der resultierende Komplex konnte in Dichlormethan erfolgreich katalytisch eingesetzt, durch Zugabe von Diethylether gefällt und in bis zu acht aufeinanderfolgenden Zyklen ohne merklichen Aktivitätsverlust wieder eingesetzt werden.

Hoveyda et al. publizierte im Jahr 2001 eine Methode zur Trägerung seines Katalysators auf monolithischen Sol-Gel-Tabletten (s. **Abb. 25**).^[50] Der so immobilisierte Katalysator erlaubte nach erfolgter Katalyse eine einfache manuelle Entfernung der Tablette aus der Reaktionslösung. Dabei blieb die verwendete Tablette für bis zu 15 Reaktionszyklen aktiv. Der Rutheniumgehalt der nicht weiter aufgearbeiteten Produkte lag bei 0,04 – 0,06 % (Massenprozent).

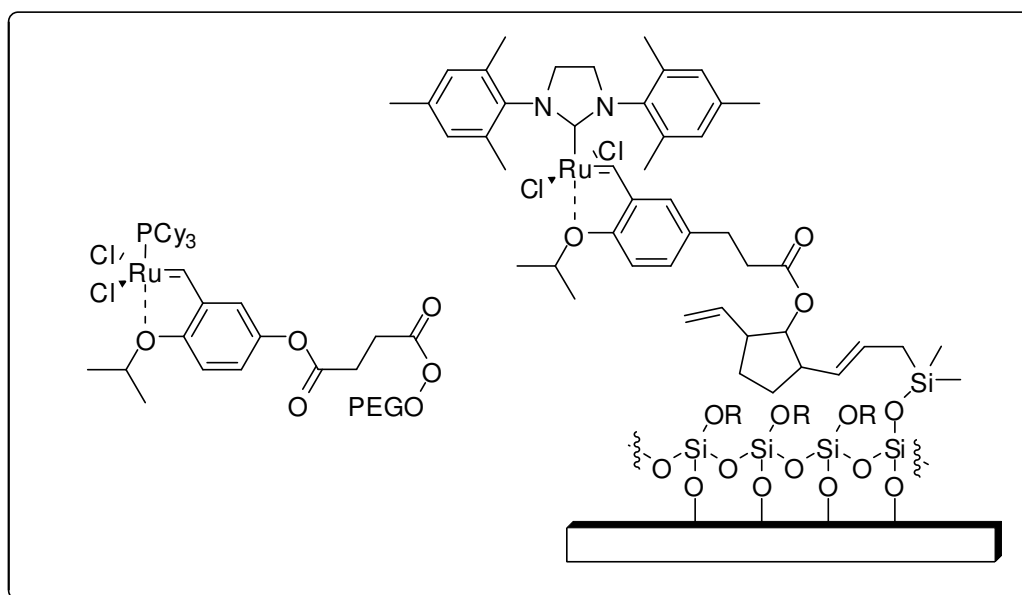


Abbildung 25 (Abtrenn- und wiederverwendbare Katalysatoren nach Yao und Hoveyda)

Ein wasserlösliches Polymer, bestehend aus mit Polyethylenglykol funktionalisiertem Polyacrylamid, erlaubte *Blechert et al.* 2002 die Darstellung eines Grubbs-Hoveyda Katalysators für den Einsatz in protischen und wässrigen Lösungsmitteln.^[52] Auch dieses Polymer wurde, genauso wie die Beispiele von *Yao* und *Hoveyda*, über den Alkyliden-Liganden in das System eingeführt. Der

resultierende Katalysator zeigte in Testmetathesen in Wasser oder Methanol an verschiedenen wasserlöslichen Substraten moderate bis gute Aktivität. Dabei erlaubt ein wasserlöslicher Katalysator die Verwendung von mehrphasigen Reaktionsmedien sowie die simple Abtrennung der Produkte mittels Extraktion oder Phasentrennung. Die Verwendung von Wasser als *Green solvent* rückt vor dem Hintergrund ökologischer Nachhaltigkeit immer mehr in das Zentrum aktueller Forschung.^[85]

Das Prinzip der Zweiphasenkatalyse zur Katalysatorabtrennung verfolgte auch *Bergbreiter et al.* mittels einer unpolaren Phasenmarkierung. Er modifizierte einen Grubbs-Hoveyda-Komplex zum einen am Benzyliden-Chelat-Ligand und in einer neueren Arbeit direkt am *N*-heterocyclischen Carben (s. **Abb. 26**).^[86,87] Dabei bringt der zweite Ansatz den Vorteil mit sich, dass die Phasenmarkierung während des gesamten Katalysezyklus am aktiven Katalysator bestehen bleibt und nicht in einem Metatheseschritt vom Ruthenium abgelöst wird.

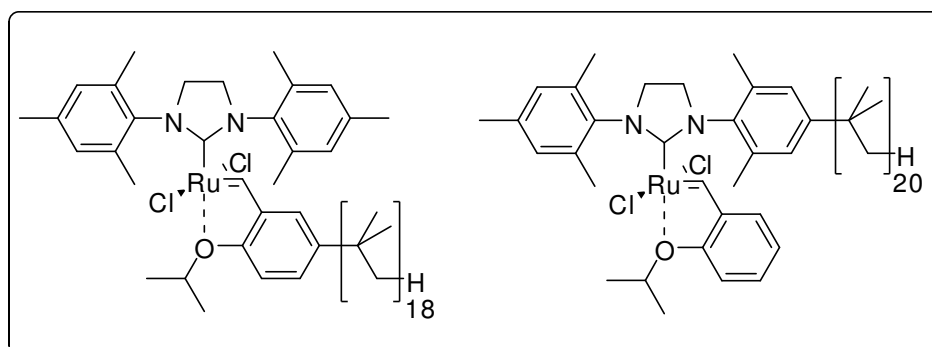


Abbildung 26 (PIB-gebundene Grubbs-Hoveyda Komplexe)

Bergbreiter konnte zeigen, dass insbesondere mit dem zweiten System eine sehr einfache Separierung von Katalysator und Produkt möglich wird. Bei der Ringschlussmetathese von 2,2-Diallyldiethylmalonat in Heptan ließ sich das Reaktionsprodukt mit Acetonitril quantitativ extrahieren, während der Katalysator selbst in der unpolaren Heptanphase verblieb. Die jeweiligen Ringschlussprodukte von verschiedenen geschützten *N,N*-Diallylamin-Substraten zeigten sogar im Gegensatz zu ihren Edukten eine gänzliche Unlöslichkeit in Heptan und konnten makroskopisch abfiltriert werden. Durch Zugabe frischen Edukts war es so möglich den Katalysator in bis zu 20 Zyklen einzusetzen.

2.2.1 Die organophile Nanofiltration zur Abtrennung von Homogenkatalysatoren

Molekular vergrößerte Komplexe lassen sich mittels spezieller Filtrationsmethoden selektiv von kleineren Molekülen separieren. Der große Vorteil dieses Trennverfahrens gegenüber anderen Trennverfahren liegt in der Einfachheit des Prozesses. Filtration auf molekularem Level benötigt eine geeignete Membran und eine Druckdifferenz. Es sind ansonsten keine weiteren Additive notwendig und keine zusätzliche Energie für Phasenumwandlungen muss aufgebracht werden. Des Weiteren können Filtrationsprozesse als einfache nachgeschaltete Trennstufe relativ problemlos in bestehende Produktionsprozesse integriert werden. Dabei erlaubt die molekulare Filtrationstechnik eine kontinuierliche Verfahrensführung mit zerstörungsfreier Rückführung der abgetrennten Bestandteile, beispielsweise eines Homogenkatalysators.

Zu diesen speziellen Trennverfahren werden die Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie die (Umkehr-)Osmose gezählt. Dabei kommen spezielle Membranen als Filter zum Einsatz, welche entweder aus organischen Polymeren wie Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyimid (PI) oder Polyacrylnitril (PAN) bestehen oder solche aus anorganischen keramischen Materialien, welche sich für den Einsatz in protischen und wässrigen Medien eignen.

Die aktive Trennschicht von organischen Membranen ist oft nicht dicker als 5 μm und wird auf einem porösen Träger fixiert (PAN, PP, PANGMA etc.).^[91] Beispiele für kommerziell erhältliche Membranen aus organischen Polymeren sind die sogenannten MPT-Membranen^[92] von *Koch Int.* und die StarmemTM-Membranen^[93] von *Grace-Davison*, beide basierend auf Silikon- bzw. Imidpolymeren. Dabei zeigen diese Membranen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel, Druck und Temperatur eine Trennfähigkeit von 90% bei Molekulargrößen der zu separierenden Moleküle von 200 g/mol – 700 g/mol, genannt MWCO (molecular weight cut off).^[94,95] Der MWCO-Wert dient allgemein als Kenngröße zur Trennfähigkeit von Membranen für die Nanofiltration.

Die Differenzierung zwischen Ultrafiltration, Nanofiltration und Osmose wurde in der Literatur in früherer Zeit meist an dem angelegten Druck an der Membran festgelegt. Bei Drücken von 1 – 5 bar spricht man von Ultrafiltration, bei 5 – 20 bar von Nanofiltration und bei höheren Drücken in der Regel von (Umkehr-)Osmose.^[96] Seit 1996 ist durch die IUPAC bestimmt, dass der Unterschied zwischen diesen Filtrationsmethoden durch die Größe der abzutrennenden Teilchen festgelegt wird. So spricht man von Osmose, wenn ausschließlich Lösungsmittel durch die Membran permeiert und alle gelösten Bestandteile retentiert werden. Von Nanofiltration wird gesprochen, wenn Bestandteile größer 2 nm zurückgehalten werden, bei Ultrafiltration liegt die Grössengrenze bei 0.1 μm .^[97]

Die organophile Nanofiltration (*solvent resistant nanofiltration* – SRNF) beschreibt die Nanofiltration von, in organischen Lösungsmitteln gelösten Molekülen an lipophilen Membranen.^[98] Dabei zeichnen sich moderne SRNF-Membranen durch eine hohe Langzeitstabilität gegenüber den verwendeten organischen Lösungsmitteln aus, in welchen die Membranen vorbehandelt und zur Quellung gebracht werden müssen. Die Leistungsfähigkeit solcher SRNF-Membranen wird zum einen durch den Lösemittelfluss pro Zeit und Fläche in Abhängigkeit des applizierten Drucks bestimmt ($L/[\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}]$), zum anderen durch die Retentionseigenschaften bezüglich der abzutrennenden Moleküle (MWCO). Der MWCO-Wert kann durch Auftragung der Rückhaltung einer Membran in Prozent gegen das Molekulargewicht der rückzuhaltenden Komponenten ermittelt werden.

Trotz dieser generellen Klassifizierung der Leistungsfähigkeit von SRNF-Membranen muss für jedes bestehende Trennproblem die Rückhaltungsfähigkeit der gewählten Membran unter den jeweiligen Bedingungen getestet werden. So können die abzutrennenden Moleküle in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration sich verschieden in ihrer Löseaggregation verhalten. Polymere, welche sich kettenförmig im Lösungsmittel arrangieren weisen ein anderes Retentionsverhalten auf, als Polymere identischer Molekularmasse, welche sich globulär verhalten. Auch die Dielektrizitätskonstante des ausgewählten Lösungsmittels hat einen signifikanten Einfluss auf die Permeabilität der gelösten Bestandteile an der Membran. So schirmen

Lösungsmittel mit höherer Dielektrizitätskonstante Ladungsunterschiede in den gelösten Molekülen besser ab und beeinflussen so die Form der gelösten Teilchen und die Wechselwirkung zwischen Membranpolymer und Molekül. Ebenso hat das Verhalten der Membran im Lösungsmittel selbst einen maßgeblichen Einfluss auf das Retentionsverhalten. Bevor eine Membran verwendet werden kann, muss sie in dem Lösungsmittel, welches später im Trennproblem Anwendung findet, eine bestimmte Zeit gelagert werden.^[99] Dadurch wird gewährleistet, dass die Membran eine konstante Quellung annimmt und die molekularen Zwischenräume anschließend während des Filtrationsprozesses eine konstante Größe behalten. Diese Quellung ist direkt von der Natur des verwendeten Lösungsmittels abhängig und hat neben dem Retentionsverhalten auch einen großen Einfluss auf den Fluss.

Während in porösen Membranen der Stofftransport hauptsächlich als Lösungsmittelfluss innerhalb einer Pore betrachtet werden kann, muss für dichtere Membranen in der Nanofiltration und (Umkehr-)Osmose ein komplexerer Ansatz gewählt werden.^[98] So basieren die Stofftransportgleichungen dieser Membranen auf Lösungsdiffusionsmodelle und Transportmechanismen.^[100,101,102,103,104] Auf diese Weise konnten *Dijkstra*, *Bach* und *Ebert* zum Beispiel ein Stofftransportmodell für PDMS Membranen auf PAN-Träger für das System Pentan/Dekan bzw. Pentan/Dodekan aufstellen.^[105] Dabei verwendeten sie das *solute-diffusion with imperfections – Modell*^[101] und das *Maxwell-Stefan Transportmodell*.^[106] Damit konnten sie sowohl Diffusionseffekte als auch Viskositätseigenschaften in ihr Modell integrieren. Der Transfer solcher speziellen Stofftransportgleichungen auf andere Trennprobleme gestaltet sich aber als äußerst schwierig.^[98]

Die Anwendung der organophilen Nanofiltration beschränkt sich hauptsächlich auf Laboranwendungen, während die wässrige Nanofiltration bereits breiten Einsatz in der Lebensmittelindustrie und in der Wasseraufbereitung findet.^[107]

Aufgrund des einfachen Arbeitsprinzips der SRNF und der zerstörungsfreien Anwendung eignet sich dieses Trennverfahren sehr gut zur Aufarbeitung von Katalyseprodukten und zur Rückführung abgetrennter Homogenkatalysatoren.^[98]

So konnte *Livingston et al.* mittels einer Polyimid-Membran die Reaktionslösung einer Heck-Kupplung von Iodbenzol mit Styrol vom verwendeten

Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(\text{oTol})_3/\text{TEA}$ abtrennen.^[108] Dabei verwendeten sie drei verschiedene Lösungsmittel, Ethylacetat/Aceton im gleichen Verhältnis, MTBE/Aceton im Verhältnis 2:3 und THF, jeweils mit 5 - 10% Wasser. Das Retentat der Nanofiltration konnte nach dem Entfernen der anfallenden Salzfracht zur erneuten Kupplungsreaktion mit frischem Substrat rückgeführt werden. So erreichte die Reaktion in fünf nachgeschalteten Katalysedurchläufen jeweils gute bis sehr gute Umsätze bei einer Selektivität bezüglich des *trans*-Stilbens von 100 %. Die TON des Katalysators konnte insgesamt zu 1200 berechnet werden. Der Pd-Rückhalt an der Membran und der Fluss durch die Membran waren direkt vom verwendeten Lösungsmittelgemisch abhängig. Während bei der Verwendung von Ethylacetat/Aceton nur 90 % des eingesetzten Palladiums im Retentat verblieb, steigerte sich dieser Wert bei den beiden anderen Lösungsmitteln auf 96 %. Der Fluss war bei MTBE/Aceton mit 11.3 L/(m²*h) um den Faktor vier niedriger als bei der Verwendung von THF. In einer weiteren Arbeit bezüglich dieses Systems verglich *Livingston et al.* verschiedene Pd-Katalysatoren bezüglich ihrer Aktivität in der Heck-Kupplung von Iodbenzol mit Styrol und ihres Rückhalts an der SRNF-Membran (PI von *Koch Int., USA*) (s. **Abb. 27**).^[109]

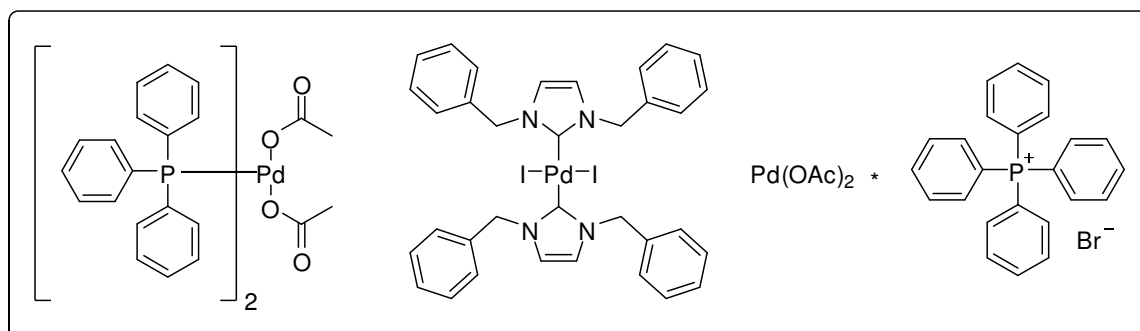


Abbildung 27 (Pd-Katalysatoren für die nF nach *Livingston* 2002)

Dabei zeigten die verwendeten Katalysatoren zwar unterschiedliche Aktivitäten, unterschieden sich aber hinsichtlich ihrer Abtrennbarkeit mittels organophiler Nanofiltration mit 96 % nicht vom vorherigen System.

Plenio et al. verwendete eine Kombination eines Phosphin-funktionalisierten Polystyrolgerüsts mit der Palladiumquelle $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ als Katalysator für Heck-Sonogashira- und Suzuki-Kupplungen (s. **Abb. 28**).^[110] Die Reaktionslösung

wurde einer SRNF-Prozedur an einer strahlenvernetzten PDMS/PAN-Membran der GKSS, Geesthacht unterworfen.^[111] Die Retentatlösung konnte so in bis zu neun direkt aufeinander folgenden Zyklen mit guten bis sehr guten Ausbeuten eingesetzt werden. Dabei wurde weder Polymer noch Palladiumrückstände in den isolierten Produkten nachgewiesen, was einer Retention von > 99.95 % entsprach.

Da die enantioselektive homogene Katalyse ein wichtiges Werkzeug in der modernen organischen Synthesechemie darstellt, untersuchte *Jacob et al.* die Eignung eines Cobalt-Jacobsen-Katalysators^[112] für die enantioselektive Epoxidierung bzw. enantioselektive Wasseraddition an Epoxide hinsichtlich der Abtrennung mittels SRNF (s. **Abb. 28**).^[113]

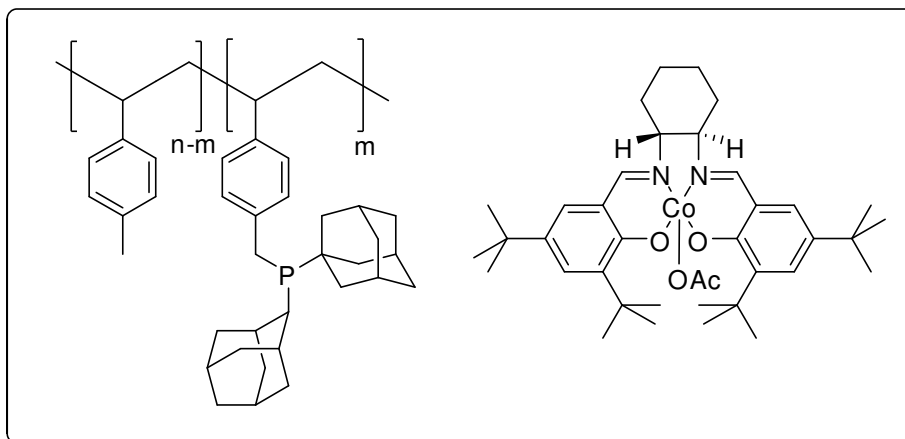


Abbildung 28 (SRNF-Ansätze nach Plenio und Jacob)

Dabei verwendete er eine speziell entwickelte Silikonmembran mit einem anorganischen Füllstoff zur Benutzung im Lösungsmittel Diethylether. Bei einem Druck von 30 bar erreichte diese Membran nach enantioselektiver Dihydroxylierung von *rac*-Epoxyhexan einen Rückhalt des Co-Jacobsen Katalysators von 98 %. Das Retentat konnte so mehrfach mit nur geringem Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.

Eine Mischung aus ionischer Flüssigkeit und Ethylacetat verwendete *Livingston et al.* 2006 als Reaktionsmedium für Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen mit nachgeschalteter SRNF.^[113] Dabei war das Ziel einen quantitativen Rückhalt der ionischen Flüssigkeit im Reaktionsgefäß, idealerweise mitsamt Katalysator, zu bewerkstelligen, während Reaktionsprodukt und Ethylacetat durch die Membran

permeieren. Verwendet wurde eine PI-Membran (*Starmem 122*) bei 30 bar Druck und 30 °C, Triphenylphosphin als Ligand und $\text{Pd}(\text{dba})_2$ als Palladiumquelle. Der Umsatz der Reaktion von 4-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure nahm von anfänglich 80 % mit jedem Katalysezyklus bis auf ca. 60 % ab. Das Produkt aus dem Permeat konnte zwar frei von ionischer Flüssigkeit isoliert werden, wies allerdings einen Palladiumgehalt von 200 – 1000 ppm auf.

Im selben Jahr publizierte *Livingston et al.* die organophile Nanofiltration von Ruthenium-BINAP Komplexen für die asymmetrische Hydrierung.^[114] Hierbei kamen dieselben Basisbedingungen wie zuvor zur Anwendung. Als Reaktionsmedium diente eine Mischung aus Methanol und einer ionischen Flüssigkeit. Hydriert wurde Dimethylitaconat zu (S)-Dimethyl-methylsuccinat mittels einem nicht modifizierten Ru-BINAP Katalysator (s. **Abb. 29**).

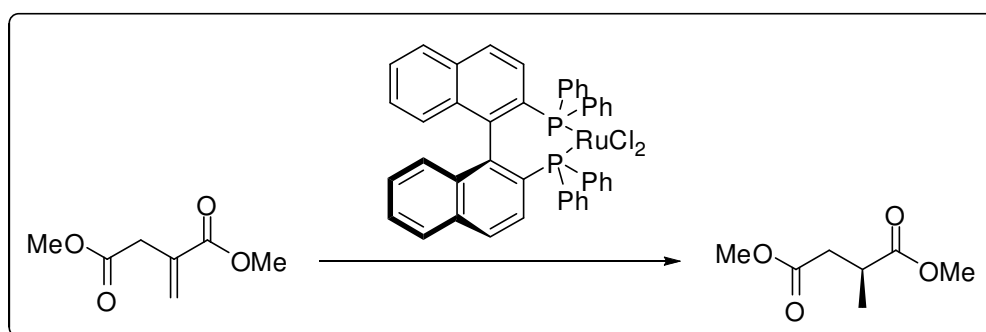


Abbildung 29 (asymmetrische Hydrierung in der SRNF)

Das System zeigte dabei Aktivitäten von 70 – 80 % und einem ee größer 90 %. Der Rückhalt an Palladium konnte je nach Bedingungen auf bis zu 99.9 % angehoben werden und lag generell bei Werten über 90 %.

Die erste Anwendung der organophilen Nanofiltration zur Rückhaltung eines Olefinmetathese-Katalysators des Grubbs-Typs wurde von *Rabiller-Baudry* 2008 veröffentlicht (s. **Abb. 30**).^[115] Dazu synthetisierten sie verschiedene vergrößerte bzw. mehrkernige Grubbs-Hoveyda Komplexe.



Abbildung 30 (Nanofiltrierbare Grubbs-Hoveyda Komplexe nach Rabiller-Baudry)

Das Molekulargewicht der dargestellten Komplexe lag bei 627 g/mol bis 2195 g/mol. Für die Filtrationsversuche wurde eine PI-Membran von *Grace-Davison* (*Starmem 228*) mit einem MWCO in Toluol von 280 g/mol verwendet. Während sich die Aktivität der Katalysatoren für die Ringschlussmetathese von *N,N*-Diallyltosylamid und Diethyldiallylmalonat im Bereich des unmodifizierten Grubbs-Hoveyda-Katalysators einsortierte, lag die Retention des größten einkernigen Komplexes bei 90 % und sank bei den mehrkernigen schwereren Varianten wieder leicht auf 85 %. Als Gründe hierfür wurden Wechselwirkungen zwischen den Polyaryl-Gerüsten der Komplexe und der Polyimid-Membran genannt.

Eine keramische Membran für die organophile Anwendung verwendete *Rothenberg et al.* um die Nachteile organischer Polymere Membranen in Bezug auf Langzeitstabilität und Quellung zu umgehen. Dabei kam ein mehrschichtiger poröser Keramik-Membranzylinder zum Einsatz, um einen dendritischen Ru-Katalysator für die asymmetrische Hydrierung von Acetophenon aus der Reaktionslösung abtrennen zu können.^[116] Der Zylinder bestand aus einer nanoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einem MWCO von 1000 g/mol auf einem makroporösen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger. Der Katalysator, ein Ru(II)-TsDPEN-Komplex^[117], wurde mittels eines *Fréchet*-Dendrimers^[118] auf 1240 g/mol vergrößert. In der asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon zu (S)-1-Phenylethanol konnte damit ein Umsatz von 65 % bei einem ee von 95 % erreicht werden. Die

Hydrierung wurde innerhalb des Zylinders in *i*-PrOH durchgeführt. Während die Reaktionslösung samt Hydrierprodukt durch die Zylinderwand permeierte, verblieb der Katalysator innerhalb des Gefäßes. Insgesamt konnten über einen Zeitraum von 3 Tagen 99.7 % des Katalysators im Zylinder zurückgehalten werden. Der Katalysator blieb dabei aktiv genug, um die Katalysatorlösung im Filtrationsgefäß für eine zweite Hydrierung einsetzen zu können.

Einen ähnlichen Ansatz zur Rückhaltung eines dendritisch vergrößerten Homogenkatalysators mittels SRNF an keramischen Membranen verfolgte *Vogt et al.* in einer erst kürzlich erschienenen Publikation.^[119] Hierbei vergrößerte er einen Pd-Katalysator für Suzuki-Miyaura-Kupplungen mittels [2+3]-Cycloaddition von Arylacetylenen an Azid-funktionalisierte Liganden (,click'-Chemie).^[120,121] Die Azid-Funktion brachte er an den Arylrest eines Triphenyl- bzw. Dicyclohexylphenyl-phosphins an und schützte das Phosphin als Oxid. Mithilfe der Sonogashira-Kupplung funktionalisierte er Tetrakis(*p*-Bromphenyl)methan mit Trimethylsilylacetylen und entschützte das Produkt zum freien, vierfachen Arylacetylen. Anschließende ,click'-Chemie ergab einen dendritischen Phosphin-Liganden (s. **Abb. 31**).

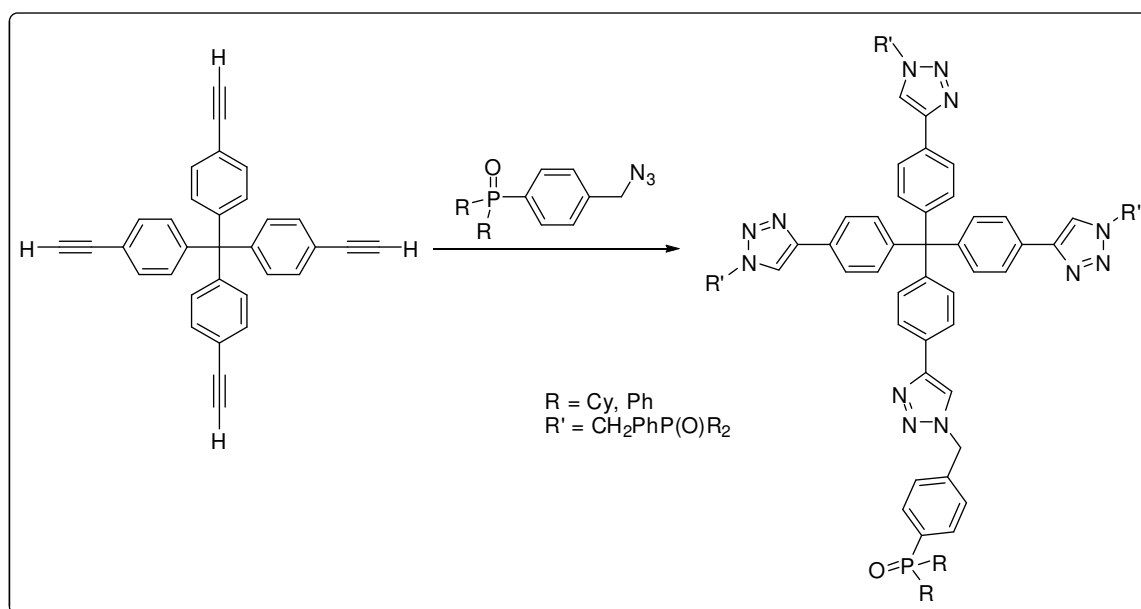


Abbildung 31 (Dendritisches Phosphin nach Vogt et al. als Oxid)

Nach Reduktion des Systems zum freien Phosphin und Testkupplungen von Modellreaktionen (Brom- bzw. Chlortoluol und -Anisol mit Phenylboronsäure)

konnte eine Aktivität des Liganden im Bereich von 94 % - 99 % beobachtet werden. Die TON wurde zu ~15000 bestimmt. Die Nanofiltration wurde mit einer kommerziell erhältlichen keramischen Membran^[122] mit einem MWCO von 450 g/mol in THF durchgeführt. Die Kupplungsreaktion wurde mit einer Charge an Katalysator-Lösung (P-Dendrimer/Pd(OAc)₂ 4:1) in bis zu fünf Zyklen eingesetzt, wobei die Aktivität von Zyklus zu Zyklus auf bis zu 50 % einbrach. Der Palladiumgehalt des Produktes lag nach jedem Zyklus bei 0.4 % - 0.8 %, entsprechend zwischen 4000 und 8000 ppm.

3 Problemstellung

Auf Basis der Abtrennproblematik von katalytisch aktiven Komplexen in der industriellen Anwendung der homogenen Katalyse wurde im September 2005 ein BMBF-Verbundvorhaben^[123] mit dem Titel „*Die organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie.*“ (Förderkennzeichen: 01R/05111) begonnen.

Die Ziele dieses Projekts waren die Entwicklung von leistungsfähigen Polymermembranen für die organophile Nanofiltration, die mathematische Beschreibung eines allgemeingültigen Stofftransportmodells, die Transferierung der Membrandarstellung vom Labormaßstab in den Produktionsmaßstab, die kinetische Untersuchung der Hydroformylierung im Zusammenhang mit der organophilen Nanofiltration, die Darstellung von Homogenkatalysatoren zur Anwendung im Zusammenspiel mit der organophilen Nanofiltration und die Implementierung aller Ergebnisse in einer Pilotanlage in der Industrie.

Die vorliegende Doktorarbeit behandelt in diesem Rahmen die Entwicklung und Darstellung nanofiltrierbarer Homogenkatalysatoren. Dabei werden diese Arbeiten in enger Zusammenarbeit mit der Membranentwicklung am Institut für Polymerforschung des Projektpartners GKSS Geesthacht^[111] durchgeführt.

Im folgendem werden die Ziele dieser Forschungsarbeiten näher erläutert.

- *Schrittweise vergrößerte NHC-Liganden und resultierende Grubbs-Typ Olefinmetathese-Katalysatoren*

Die maßgebliche Zielsetzung dieser Arbeit liegt auf der Synthese modifizierter *N*-heterocyclischer Carbenliganden für Grubbs-Typ Komplexe. Dabei sollen die Komplexe in ihrer Größe und Struktur so modifiziert werden, dass anhand der Filtrationseigenschaften dieser Komplexe an den Membranen Rückschlüsse auf den Transportmechanismus erhalten werden können. Die Liganden dieser Komplexe sollen mithilfe verschiedener Funktionen, bzw. Dekorationen, schrittweise in ihrer Größe, Molekülgestalt und Polarität verändert werden. Dies

soll durch Anbringung von flexiblen und starren funktionellen Gruppen wie bspw. verzweigten und unverzweigten Alkylketten, stäbchenförmigen (Poly-)Arylsystemen oder globulären Amino- oder Silanresten bewerkstelligt werden.

Die hierbei dargestellten Komplexe werden anschließend dem Projektpartner GKSS, Geesthacht, für Retentionsuntersuchungen an speziell entwickelten SRNF-Membranen zur Verfügung gestellt.

- *Ausarbeitung eines Prozesses aus Olefinmetathese und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration*

Aus den entwickelten Grubbs-Typ Komplexen sollen Systeme mit guter bis sehr guter Aktivität in der Olefinmetathese ausgewählt werden, welche zusätzlich die Eigenschaft aufweisen, möglichst quantitativ durch organophile Nanofiltration aus dem Reaktionsgemisch entfernbar zu sein. Diese kombinierte Eigenschaft soll anhand verschiedener Modellreaktionen der Olefinmetathese mit anschließender organophiler Nanofiltration zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches modellhaft gezeigt werden. Als SRNF-Membranen kommen hier die Polymersysteme der GKSS, die parallel im BMBF-Projekt entwickelt wurden, zum Einsatz.

- *Anwendung der entwickelten NHC-Liganden zur Synthese katalytisch aktiver Pd-Komplexe und deren Nanofiltration*

Die Verwendung vergrößerter *N*-heterocyclischer Carbenliganden zur Darstellung von Pd-NHC Komplexen soll die breite Anwendbarkeit der organophilen Nanofiltration zur Aufarbeitung von Reaktionsmischungen aus der homogenen Katalyse aufzeigen. Die katalytische Aktivität von Pd-NHC Komplexen in der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung und Buchwald-Hartwig Aminierung dienen hierbei als Grundlage zur Entwicklung spezieller NHC-Liganden bzw. Metallkomplexe, die hohe katalytische Aktivität und die Nanofiltrierbarkeit vereinen. Analog der Arbeiten zur Anwendung der SRNF in der Olefinmetathese sollen diese Pd-NHC-Komplexe modellhaft in einer Reihe von Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden, wobei die Reaktionsmischungen nach der Katalyse durch organophile Nanofiltration aufgereinigt werden.

Zusammenfassend lässt sich die Zielsetzung dieser Arbeit als Entwicklung modifizierter NHC-Liganden für Übergangsmetallkomplexe zur kombinierten Anwendung in der homogenen Katalyse und der organophilen Nanofiltration beschreiben.

4 Praktische Arbeit und Ergebnisse

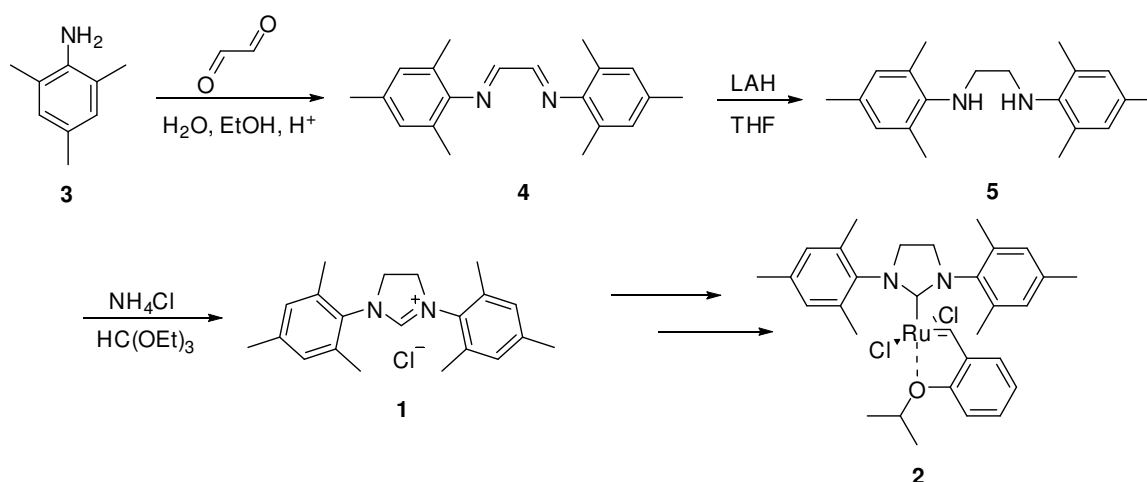
4.1 Schrittweise vergrößerte NHC-Liganden und resultierende Grubbs-Typ Olefinmetathese-Katalysatoren

Für die Untersuchungen des Transportmechanismus von Grubbs-Typ Komplexen an den Polymermembranen der GKSS ist eine Aufstellung der Abhängigkeit der Retention dieser Systeme von deren Größe und Polarität notwendig. Dieses Kapitel behandelt im folgendem die Modifizierung *N*-heterocyclischer Carbenliganden hinsichtlich dieser Eigenschaften und die Synthese daraus resultierender Grubbs II und Grubbs-Hoveyda Komplexe.

Um mit möglichst geringen Aufwand eine große Anzahl schrittweise modifizierter *N*-heterocyclischer Carbene darstellen zu können, lag das Augenmerk bei der Synthese der NHC-Liganden und deren Vorstufen auf bekannten und leicht modifizierbaren Synthesewerkzeugen bzw. -wegen.

Die allgemeine Route zur Darstellung vom SIMes-Imidazoliniumsalz **1** als Standard-Ligand für den kommerziell erhältlichen SIMes - Grubbs-Hoveyda Katalysator **2** geht von 2,4,6-Trimethylanilin (**3**) aus, welches zuerst mit wässriger Glyoxal-Lösung in Ethanol zum *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethandiimin (**4**) kondensiert wird. Das Diimin **4** wird anschließend mit LAH zum *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethandiamin (**5**) reduziert und anschließend, in Ameisensäureorthoethylester gelöst, einer säurekatalysierten Ringschlussreaktion zum *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**1**) unterworfen (s. **Schema 1**).^[126,128]

Eine direkte Funktionalisierung von NHC-Salzen ist aufgrund des Salzcharakters und der Labilität gegenüber basischen Verbindungen nur schwer durchzuführen. Einfacher ist es entweder modifizierte Aniline als Ausgangsverbindung einzusetzen, oder die Funktionalisierungen auf der Stufe des Diamins einzuführen.



Schema 1 (Standardroute zur Darstellung des SIMes-NHC u. Grubbs-Hoveyda Komplexen)

Im folgendem werden verschiedene Syntheserouten mit variierenden Anilinen und Modifizierungen von Diaminen vorgestellt. Später (Kapitel 4.3) wird auch eine Möglichkeit zur direkten Einbringung von verschiedenen Nukleophilen in ein bereits bestehendes NHC-Salz erläutert.

4.1.1 Synthese literaturbekannter NHC-Liganden und deren Grubbs-Hoveyda Komplexen

NHC-Liganden lassen sich durch Verwendung verschieden modifizierter Aniline im Reaktionsschema (**Schema 1**) sehr einfach in 4-Position der Arylreste funktionalisieren. Dabei unterscheiden sich diese Liganden bei Verwendung von einfachen Funktionen wie Methyl oder Halogenen nur geringfügig in ihrer Größe. Retentionsuntersuchungen solcher untereinander recht ähnlichen Systeme an den SRNF-Membranen lassen dadurch eher Rückschlüsse auf den Einfluss des polaren Charakters des resultierenden Komplexes auf dessen Retention zu, als Rückschlüsse bezüglich des sterischen Einflusses feststellen zu können. Mit diesem Ziel wurden die folgenden Imidazoliniumsalze nach Literaturvorschrift dargestellt (**Abb. 32**):

N,N'-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**6**)^[127,128], *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazoliniumchlorid (**1**)^[126,128], *N,N'*-Bis(4-chlor-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**7**)^[127,128], *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**8**)^[127,128], *N,N'*-Bis(2,6-dimethyl-4-iod-phenyl)imidazoliniumchlorid (**9**)^[128]

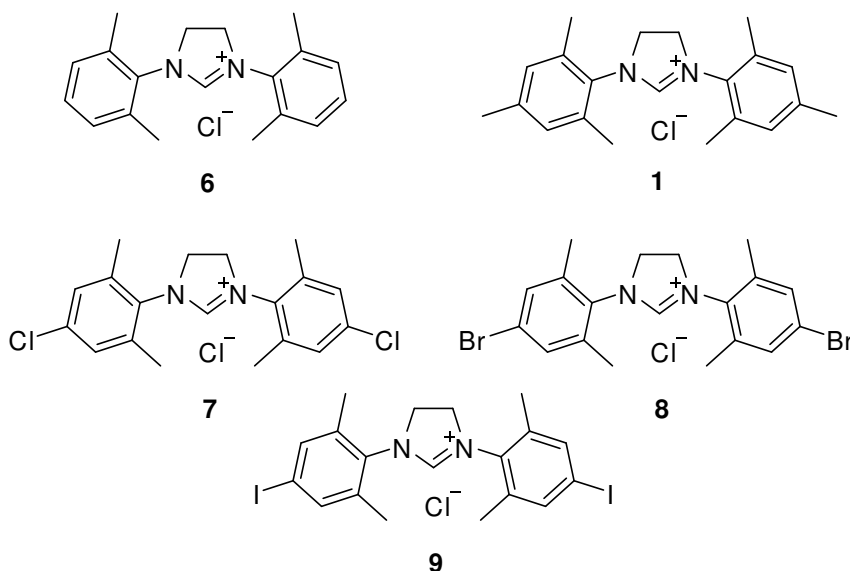
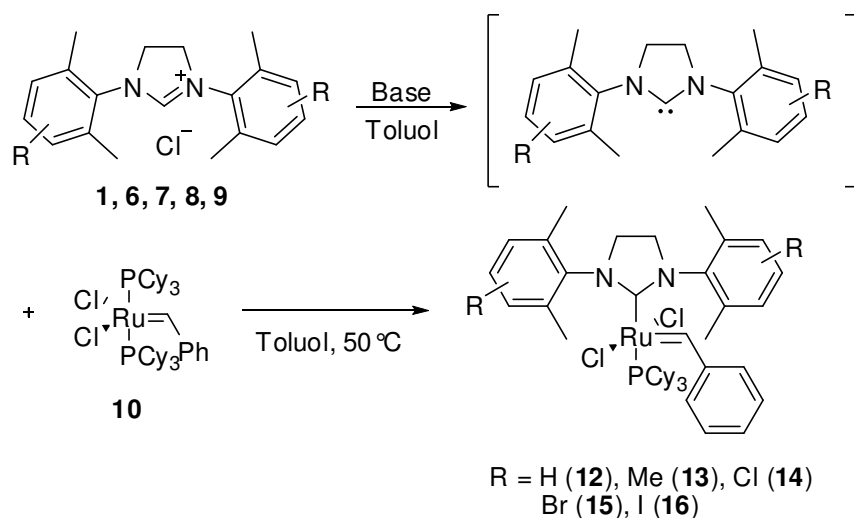


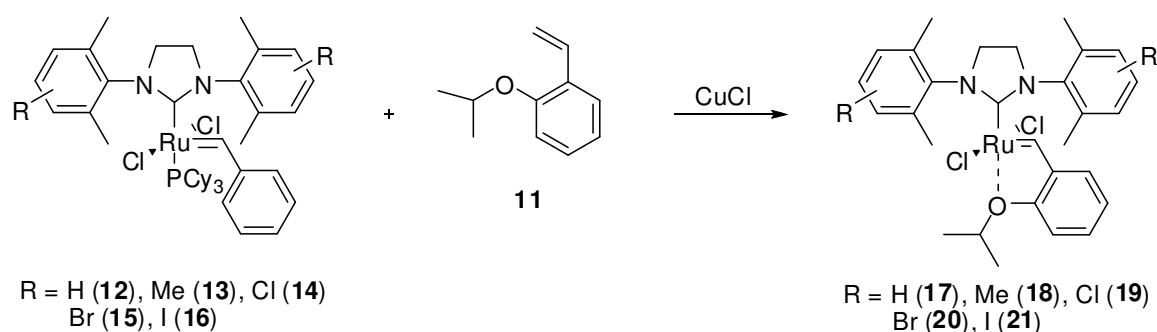
Abbildung 32 (literaturbekannte NHC-Salze)

Die Synthese der Grubbs II - Komplexe aus diesen NHC-Salzen gelang durch Deprotonierung des Salzes mit KO^tBu oder Kaliumamylat in abs. Toluol bei RT unter Schlenkbedingungen und anschließender Zugabe von Grubbs I Komplex **10** bei 50 °C (s. **Schema 2**). Die resultierenden Grubbs II Komplexe **12** - **16** konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat als Laufmittel rein isoliert werden.



Schema 2 (Standardroute zur Darstellung von Grubbs II – Komplexen)

Die Darstellung der Grubbs-Hoveyda Komplexe aus den Grubbs II Komplexen folgt der Standardroute von Hoveyda.^[46] Durch Kreuzmetathese der entsprechenden Grubbs II Komplexe mit *i*-Propoxystyrol **11** in Toluol bei 50 °C, unter Anwesenheit von CuCl als Phosphinfänger, konnten so die Grubbs-Hoveyda Systeme **17** – **21** dargestellt werden (**Schema 3**).

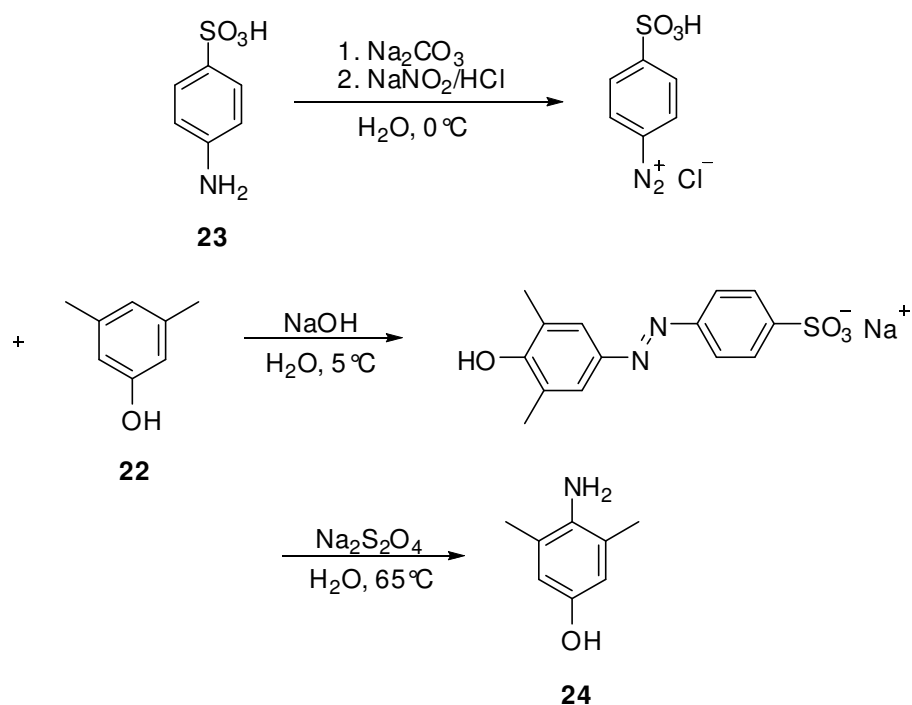


Schema 3 (Grubbs-Hoveyda Komplexe aus den Grubbs II – Komplexen)

Diese Komplexe dienten anschließend dem Projektpartner GKSS^[111] in Geesthacht für Retentionsuntersuchungen an strahlenvernetzten PDMS-Membranen. Der Grubbs-Hoveyda Komplex **17** markierte in diesen Untersuchungen den Basis-Retentionswert für alle weiteren Messungen, da dieser Komplex **17** mit Wasserstoff die kleinstmögliche Funktionalisierung in 4-Position des NHCs trägt und damit selbst den kleinsten möglichen Grubbs-Hoveyda Komplex darstellt.

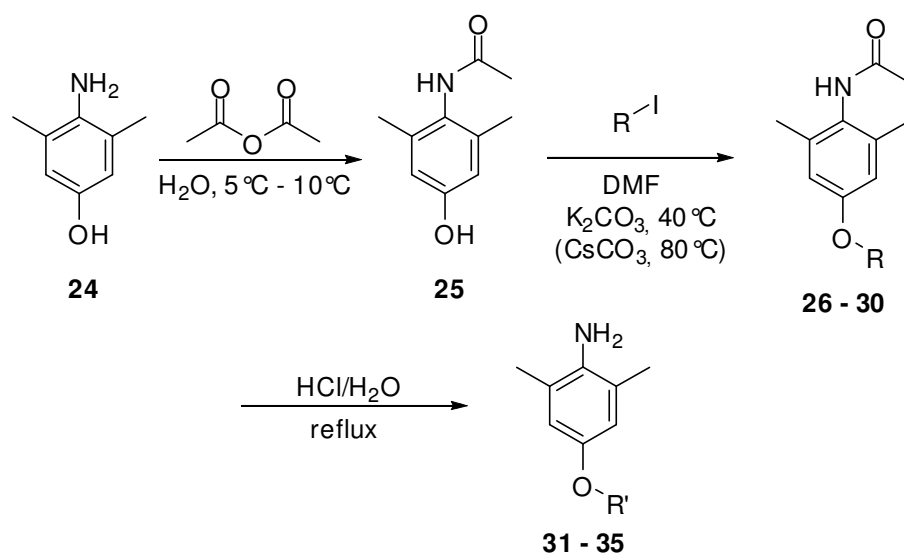
4.1.2 *para*-Alkoxy – funktionalisierte *N*-heterocyclische Carbene und deren Grubbs – Hoveyda Komplexe

Um in 4-Position der Arylreste des NHC-Liganden *n*-Alkylketten von C₃ bis C₁₂ anbringen zu können, wurde zuerst 4-Amino-3,5-dimethylphenol (**24**) mittels Azokupplung von 3,5-Dimethylphenol (**22**) mit Sulfanilsäure (**23**) und Reduktion mit Natriumdithionit hergestellt (s. **Schema 4**).^[165] Die Reaktion lieferte eine Ausbeute von 72 %.



Schema 4 (Darstellung von 4-Amino-3,5-dimethylphenol)^[165]

Das Anilin **24** konnte so nach Schützen der Aminfunktion mit Acetylchlorid in 94 % Ausbeute zum Acetamid **25**^[171] und anschließender Williamson-Veretherung mit den entsprechenden Alkyljodiden zu den alkoxylierten Acetamiden **26** – **31** umgesetzt werden (s. **Schema 5**).



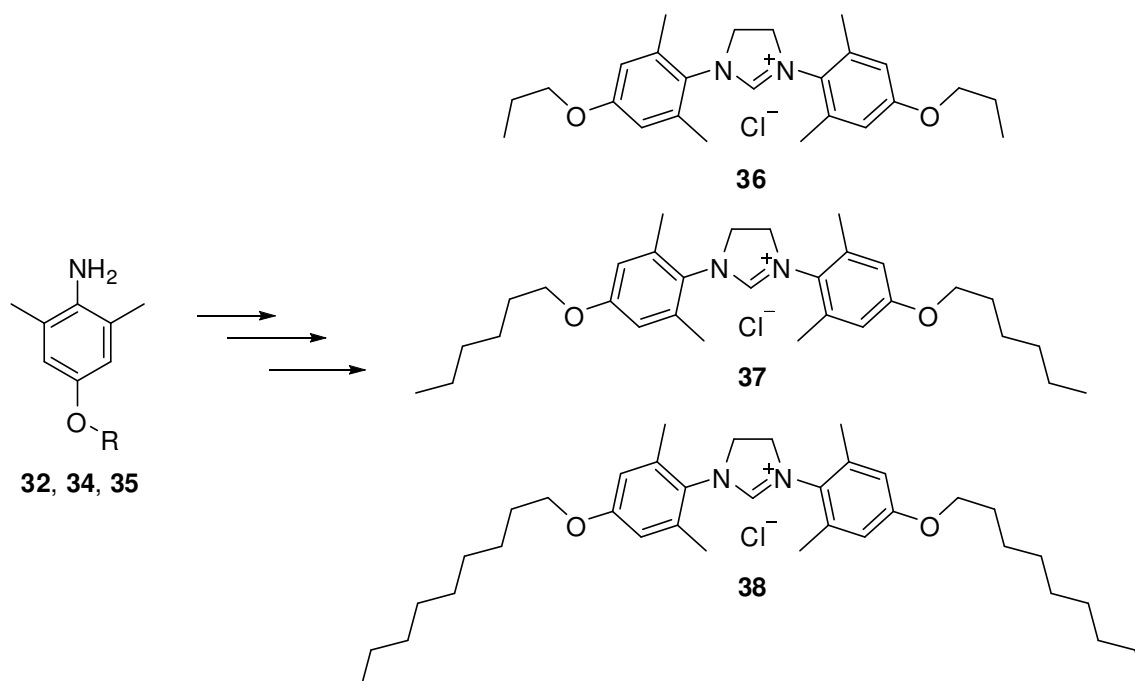
$\text{R} = \text{Et}$ (**26**), $n\text{-Pr}$ (**27**), $n\text{-Bu}$ (**28**), $n\text{-Hex}$ (**29**), $n\text{-Non}$ (**30**)
 $\text{R}' = \text{Et}$ (**31**), $n\text{-Pr}$ (**32**), $n\text{-Bu}$ (**33**), $n\text{-Hex}$ (**34**), $n\text{-Non}$ (**35**)

Schema 5 (Route zur Darstellung von verschieden n-Alkyl verethernten Dimethylanilinen)

Die Ausbeuten der Veretherung lagen, abhängig der eingesetzten Alkyl iodide, bei 31 % bis 99 %. Nach dem Entfernen der Acetyl-Schutzgruppe durch Rühren in Salzsäure/Methanol bei 100 °C und basischer Extraktion des freien Amins ließen sich die verschiedenen n-Alkyl – veretherten Aniline **32** – **37** in Ausbeuten von 29 % - 73 % isolieren (s. **Schema 5**). Nicht deacetyliertes Acetamid wurde zurückgewonnen und konnte erneut der Entschützung unterworfen werden.

Aus den modifizierten Anilinen **32**, **34**, und **35** gelang die Synthese der Imidazoliniumchloride **36** – **38** analog der Standardroute in moderaten bis sehr guten Ausbeuten über die Zwischenstufen Diimin **32a**, **34a** und **35a** und Diamin **32b**, **34b** und **35b** (s. **Schema 6**).

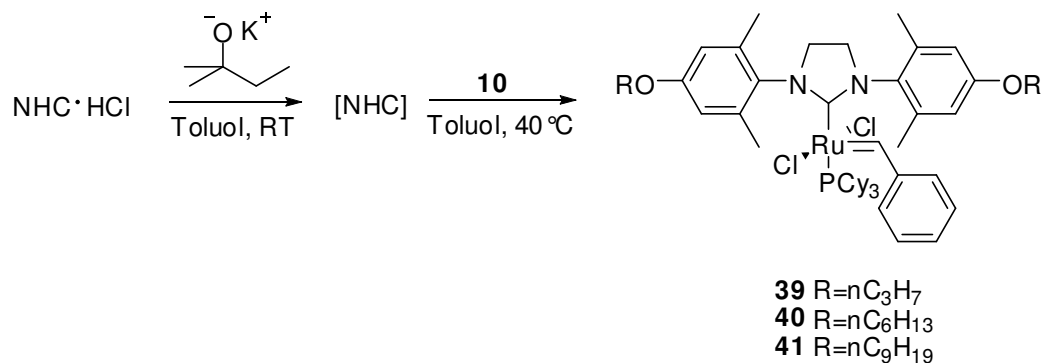
Ausgewählt wurden diese drei Alkylketten als Dekoration für die NHC-Liganden aufgrund des Unterschieds von jeweils drei Kohlenstoffen in der Kettenlänge. Damit unterscheiden sich die resultierenden Komplexe nur geringfügig in ihrer Polarität, während der Unterschied ihres Retentionsverhaltens an den Membranen maßgeblich durch die schrittweise Vergrößerung des Liganden begründet liegt.



Schema 6 (n-Alkoxy modifizierte NHC-Salze)

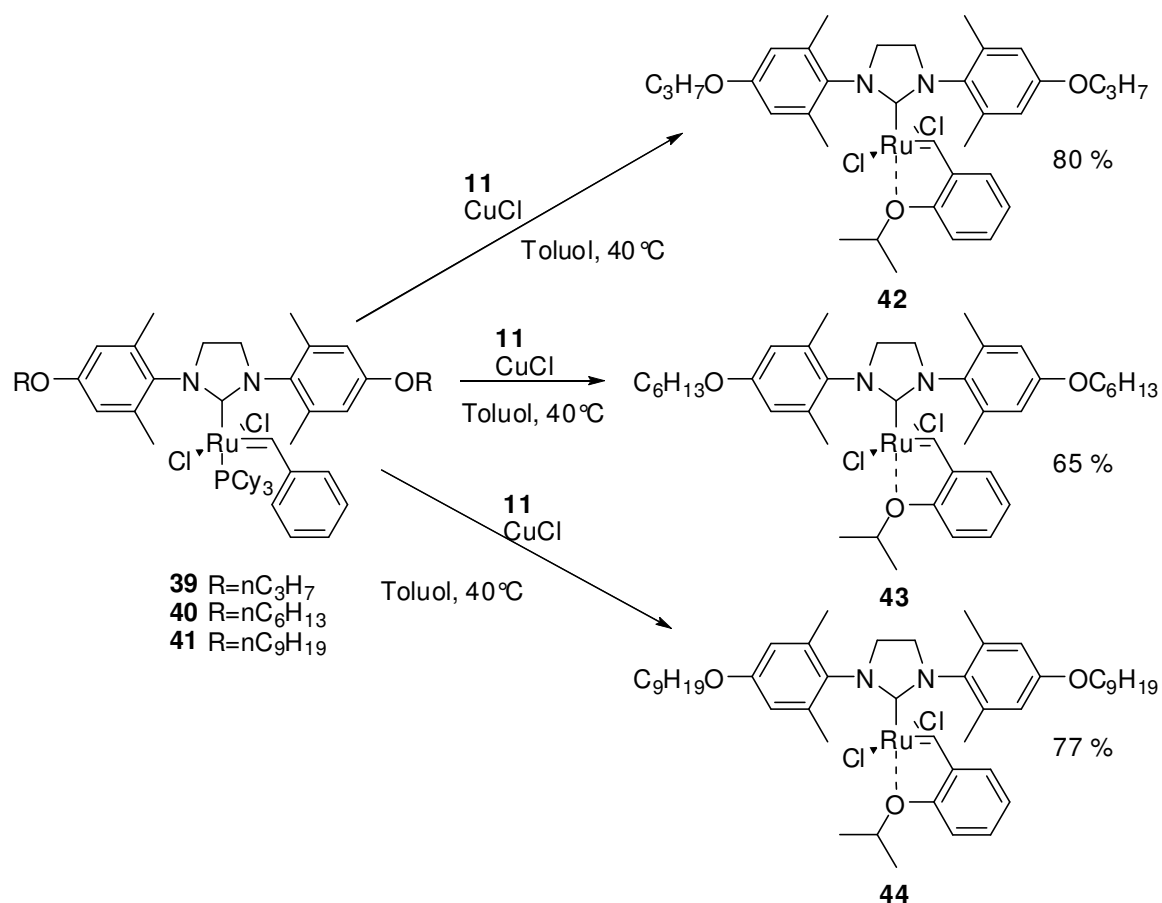
Um einen Phosphinliganden aus dem Grubbs I Komplex **10** gegen einen dieser NHC-Liganden austauschen zu können, wurde das Imidazoliniumsalz zuerst unter Schlenkbedingungen in abs. Toluol bei RT wenige Minuten mit

Kaliumamylat gerührt und so das freie Carben generiert. Nach Zugabe des Komplexes **10**, Rühren bei 40 °C für eine Stunde und dem Entfernen des Toluols im Vakuum ließen sich die Grubbs II Komplexe durch Säulenchromatographie an Kieselgel isolieren (s. **Schema 7**).



Schema 7 (Darstellung n-Alkoxy dekorierte Grubbs II Komplexe)

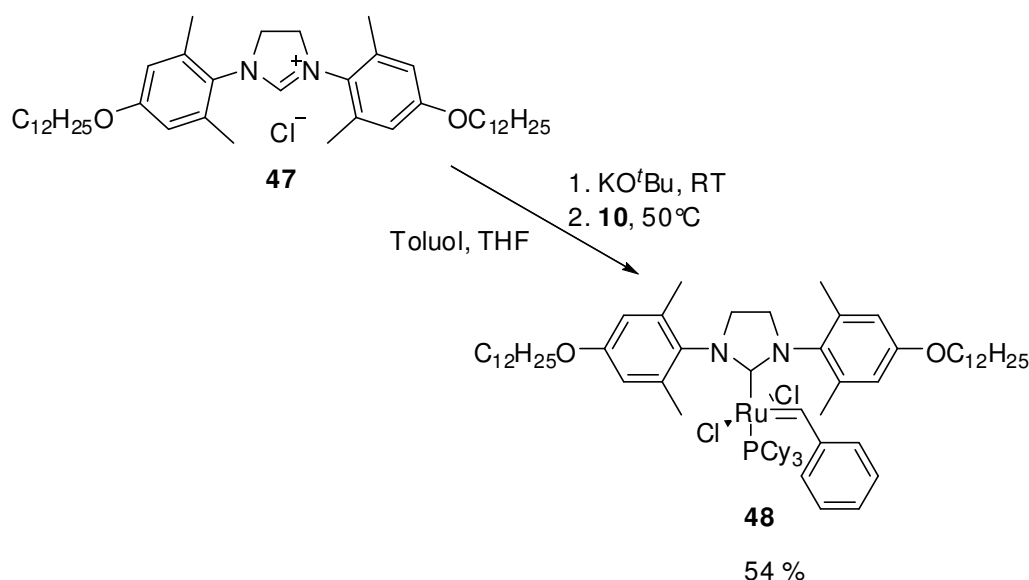
Die Ausbeuten dieser Reaktion lagen bei 61 % für den n-Propyl-Komplex **39**, bei 74 % für den n-Hexyl-Komplex **40** und bei 87 % für den n-Nonyl-Komplex **41**.



Schema 8 (n-Alkoxy dekorierte Grubbs-Hoveyda Komplexe)

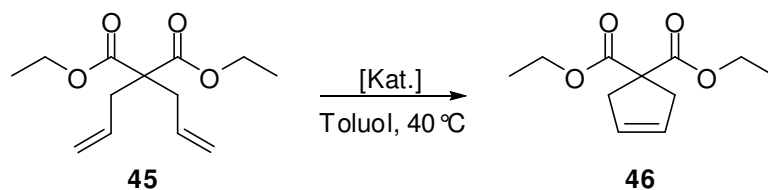
Durch Kreuzmetathese mit *ortho*-*i*-Propoxystyrol (**11**) in Toluol bei 40°C, unter Anwesenheit von 3 Äquivalenten Cu(I)Cl als Phosphinfänger, ließen sich aus den Grubbs II Komplexen **39** – **41** die entsprechenden Grubbs-Hoveyda Komplexe darstellen (s. **Schema 8**). Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat /Cyclohexan als Eluent erbrachten den n-Propoxy-GH Komplex **42** mit einer Ausbeute von 80 %, den n-Hexoxy-GH Komplex **43** mit einer Ausbeute von 65 % und den n-Nonoxy-GH Komplex **44** mit einer Ausbeute von 77 %.

Zusätzlich zu diesen Grubbs-Hoveyda Komplexen gelang die Synthese des *para*-Dodecyloxy – funktionalisierten Grubbs II Komplexes **48**, ausgehend von dem vorrätigen NHC-Salz **47**^[129] und dem Grubbs I Komplex **10** mit 54 % Ausbeute (s. **Schema 9**).



Schema 9 (n-Dodecyloxy-Grubbs II aus dem NHC-Salz und Grubbs I)

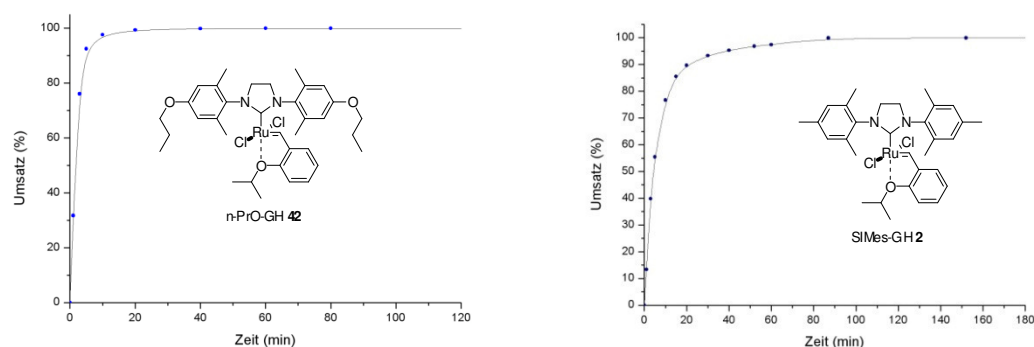
Um die Aktivität der Dichloro-(*N,N'*-Bis(4-Alkoxy-2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-(2-*i*-propoxy)benzyliden-ruthenium(II) Komplexe **42** - **44** zu überprüfen, wurde repräsentativ der Komplex **42** ausgewählt und einer Ringschlussmetathese unter Standardbedingungen unterworfen (s. **Schema 10**). Als Substrat hierfür diente 2,2-Diallyl-diethylmalonat (**45**) (DEDAM), gelöst in Toluol mit einer Konzentration von 0.2 mmol in 5 mL Lösungsmittel. Die Ringschlussmetathese dieser Verbindung dient als universelle Reaktion zur Ermittlung von Aktivitäten für Grubbs-Typ Komplexe.



Schema 10 (Benchmark-Ringschlussmetathese)

1 mol% des Komplexes **42** katalysierten diese Metathese des Esters **45** zum Ringschlussprodukt 1,1-Diethylcarboxyl-cyclopent-3-en (**46**) bei 40 °C in 20 Minuten quantitativ (siehe **Graph 1**).

Als Vergleich für diese Aktivität wurde derselbe Benchmark-Test mit dem Standard Grubbs-Hoveyda Komplex **2** (SiMes-GH) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Aktivität des n-Propoxy-GH Katalysators **42** unter diesen Bedingungen geringfügig besser ist, als die Aktivität des Standard-SiMes-GH Katalysators **2** (siehe **Graph 2**).



Graph 1 u. 2 (Umsatz-Zeit Kurven der Ringschlussmetathese von DEDAM **45** in Toluol bei 40 °C mit 1 mol% **42** bzw. **2**)

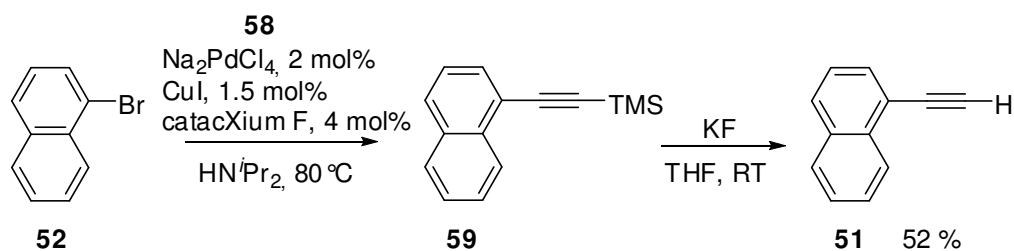
Die Grubbs-Hoveyda Komplexe **42**, **43**, **44** und der Grubbs II – Komplex **48** dienten anschließend dem Projektpartner GKSS^[11] für Retentionsbestimmungen und Stofftransportberechnungen an strahlenvernetzten PDMS-Membranen auf PAN-Trägern (Membran # 05/069, 5 % *cross linked*). Die Retentionswerte lagen dabei sowohl in THF als auch in Toluol bei Werten zwischen 97 % und 99 %.

4.1.3 *para*-Arylacetylen dekorierte *N*-heterocyclische Carbene und deren Grubbs – Hoveyda Komplexe

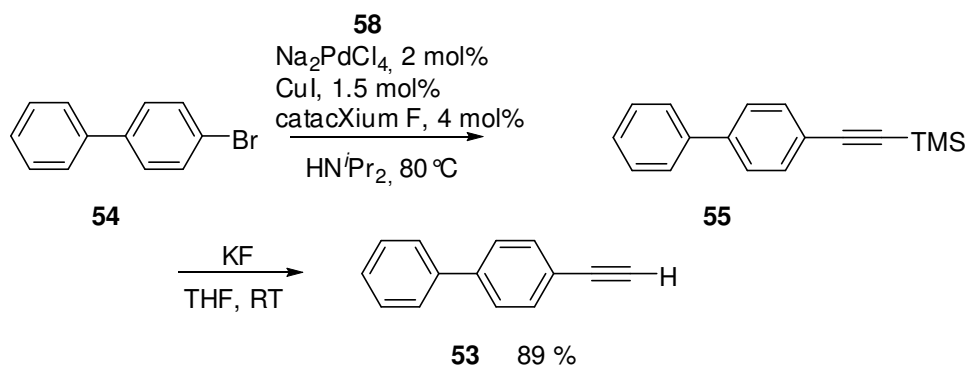
Da die Sonogashira-Hagihara Kupplung von Arylacetylenen mit Arylhalogeniden starre und stäbchenförmige Tolan-Systeme generiert, sollte dieser Reaktionstyp als Synthesewerkzeug für große und sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden dienen.

Das NHC-Salz *N,N'*-Bis(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**8**) lässt sich nur schwer und unter Einhaltung exakter Reaktionsbedingungen als Arylhalogenid in Sonogashira-Kupplungen einsetzen^[130,131] Aus diesem Grund kam die NHC-Vorstufe *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**49**)^[127,128] als Arylhalogenid zum Einsatz. Kupplung dieses Arylhalogenids mit ausgewählten Arylacetylenen und anschließende Ringschlussreaktion mit HC(OEt)₃/NH₄Cl sollte dann zu den resultierenden Acetylen-dekorierten Imidazoliniumsalzen führen.

Neben dem kommerziell erhältlichen Phenylacetylen (**50**) wurden noch drei zusätzliche, literaturbekannte Arylacetylene als Dekoration synthetisiert. Zum einen Naphthyl-1-acetylen (**51**)^[172] durch Entschützung des Sonogashira Kupplungsprodukts von 1-Bromnaphthalen (**52**) mit Trimethylsilylacetylen (**58**) (TMSA). Dazu wurde 1-Bromnaphthalen (**52**) in abs. *N,N*-Di-*i*-propylamin unter Schlenkbedingungen mit TMSA (**58**), Na₂PdCl₄, Kupfer(I)iodid und dem Phosphinligand EtFluPCy₂ (cataCXium® F), entwickelt in der Doktorarbeit von C. Fleckenstein,^[132,133,134] zum TMS-geschützten Naphthylacetylen **59** bei 80 °C gekuppelt (s. **Schema 11**). Die Entschützung von **59** zu **51** gelang mit dem Rohprodukt der Kupplungsreaktion durch Behandlung mit Kaliumfluorid in THF. Die Ausbeute an Naphthyl-1-acetylen (**51**) nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel betrug 52 %.



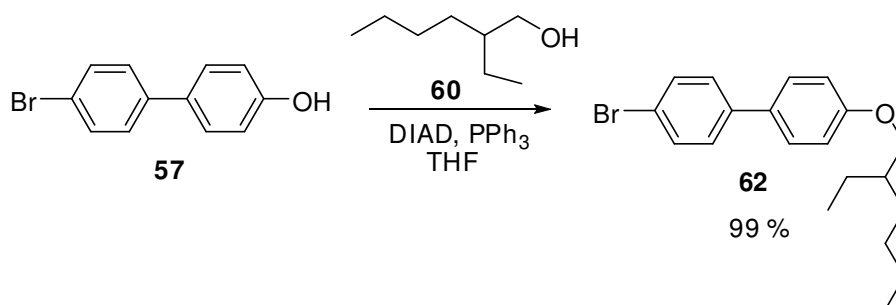
Schema 11 (Naphthyl-1-acetylen durch Sonogashira-Kupplung)^[172]



Schema 12 (Biphenyl-4-acetylen durch Sonogashira Kupplung)^[173]

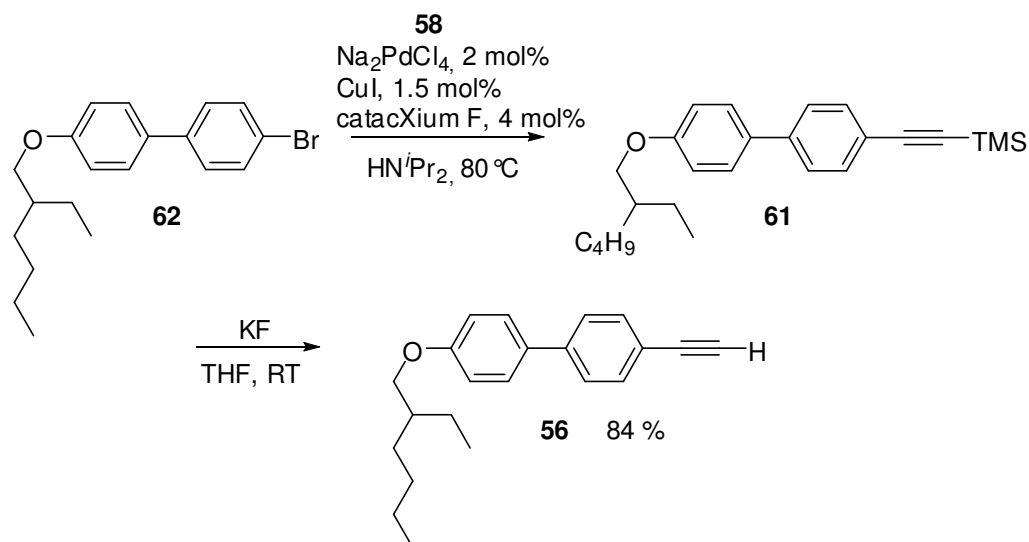
Biphenyl-4-acetylen (**53**)^[173], synthetisiert durch Entschützung des Sonogashira Kupplungsprodukts von 4-Brombiphenyl (**54**) mit TMSA (**58**), diente als zweites Kupplungssubstrat. Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung dieser Verbindung waren analog den Bedingungen der Synthese von **51** (s. **Schema 12**). Die Ausbeute lag bei 86 %.

Um den starren NHC-Liganden des am Ende der Synthese stehenden Grubbs-Hoveyda Komplexes noch weiter zu vergrößern, sollte in 4-Position des Biphenylacetylen **53** eine zusätzliche Alkylkette eingeführt werden. Dazu wurde 2-Ethylhexanol (**60**) durch Mitsunobureaktion mit Triphenylphosphin und DIAD an 4-Brom-4'-hydroxy-biphenyl (**57**) mit einer Ausbeute von 99 % verethert (s. **Schema 13**).



Schema 13 (Mitsunobu Reaktion)

Das entstandene 4-Brom-4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl (**62**) ließ sich anschließend unter identischen Bedingungen wie bei der Synthese von **51** und **53** einer Kupplungsreaktion mit TMSA (**58**) und anschließender Entschützung des Zwischenprodukts **61** unterziehen (s. **Schema 14**).

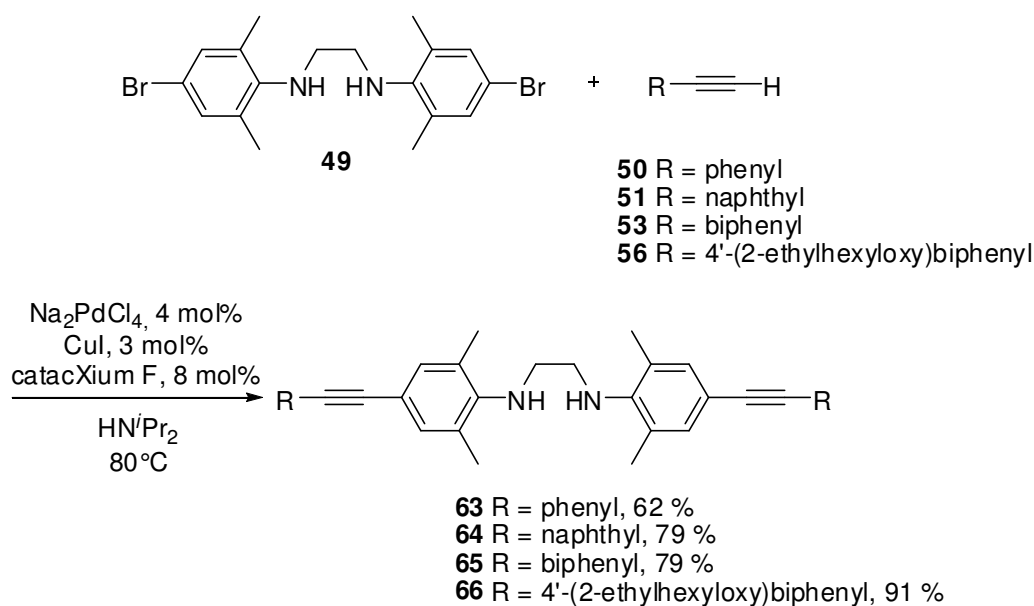


Schema 14 (Synthese von 4-Acetylen-4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl)

Die Ausbeute am Kupplungsprodukt 4-Acetylen-4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl (**56**) lag dabei über beide Stufen bei 84 %.

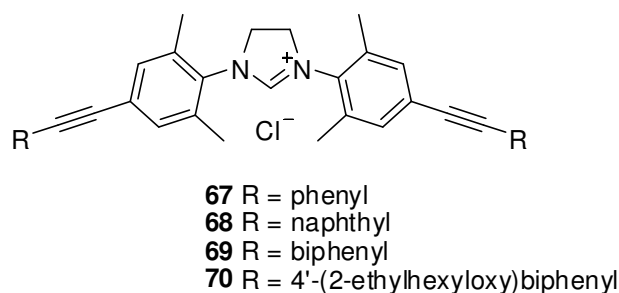
Die Arylacetylene **50**, **51**, **53** und **56** dienten dann als Substrate für die Sonogashira Kupplung mit *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**49**). Auch bei dieser Kupplungsreaktion kam wieder das Ligandsystem *catacXium*[®] F von *Fleckenstein* zum Einsatz. Das Diamin **49** wurde unter Schlenkbedingungen in HN^iPr_2 nach Zugabe von Na_2PdCl_4 , CuI und dem Phosphin mit dem entsprechenden Arylacetylen bei 80°C für 12 h gerührt (s. **Schema 15**). Dabei bildete sich nach bereits wenigen Minuten ein Niederschlag, bestehend aus Ammoniumsalz, welches als Nebenprodukt entsteht.

Die abgekühlte und feste Reaktionsmischung wurde wieder in DCM gelöst, mit Wasser salzfrei gewaschen und nach dem Entfernen der übrigen Lösungsmittel chromatographisch aufgearbeitet. Die Ausbeute an *N,N'*-Bis(4-(2-phenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**63**) lag bei 62 %, an *N,N'*-Bis(4-(2-naphthyl-1-acetylen)-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**64**) bei 79 %, an *N,N'*-Bis(4-(2-biphenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**65**) bei 89 % und an *N,N'*-Bis(4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)biphenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**66**) bei 91 %.



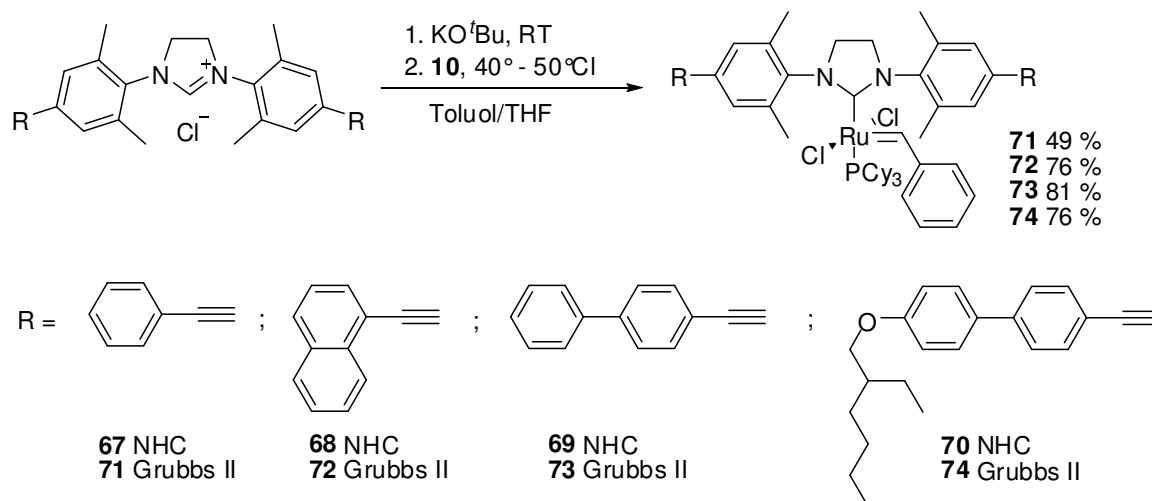
Schema 15 (Sonogashira Kupplung vom Brom-funktionalisierten Diamin mit Acetylenen)

Die Diamine **63** - **66** wurden in $\text{HC}(\text{OEt})_3$ unter Zugabe von NH_4Cl als schwache Säure für 12 h bei 100°C bis 120°C gerührt. Durch nukleophilen Angriff des Amins auf den Orthoester unter Freisetzung von Ethanol entstand dann das entsprechende Imidazoliniumchlorid. Durch Zugabe von MTBE und Behandlung mit Ultraschall ließen sich die Verbindungen **67** – **70** als farblose bis bräunliche feine Pulver isolieren (s. **Schema 16**). Dabei zeigten die NHC-Salze Fluoreszenz unter UV-Licht. Die Ausbeute an *N,N'*-Bis(4-(2-phenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**67**) lag bei 68 %, an *N,N'*-Bis(4-(2-naphthyl-1-acetylen)-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**68**) bei 95 %, an *N,N'*-Bis(4-(2-biphenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**69**) bei 81 % und an *N,N'*-Bis(4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)biphenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**70**) bei 47 %.



Schema 16 (Arylacetylen dekorierte Imidazoliniumsalze)

Ausgehend von diesen Imidazoliniumchloriden gelang die Synthese der Grubbs II Komplexe durch Deprotonierung mit KO^tBu in Toluol/THF bei RT und direkter Reaktion mit dem Grubbs I Komplex **10** bei erhöhter Temperatur (s. **Schema 17**).



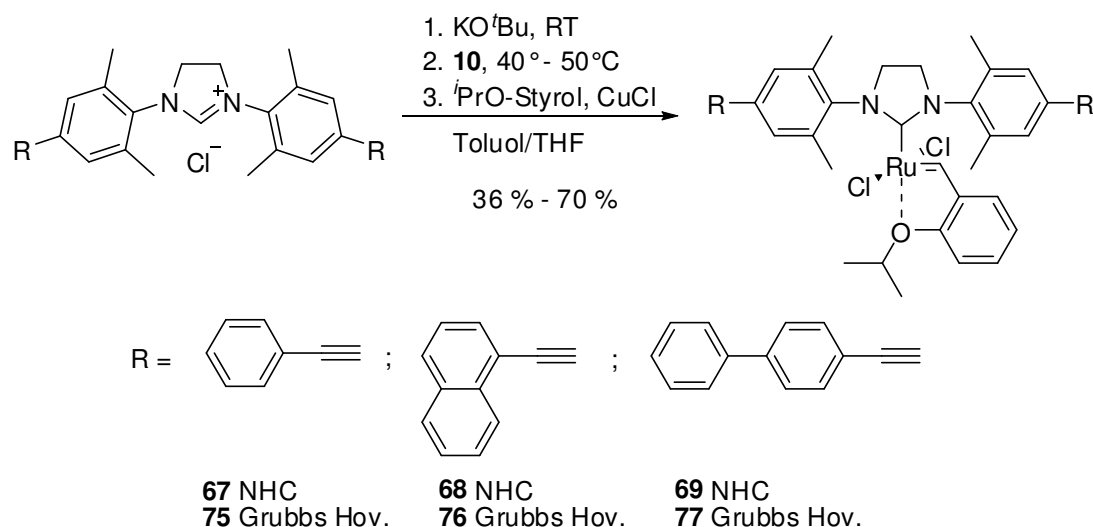
Schema 17 (Arylacetylen dekorierte Grubbs II – Komplexe)

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel mit Cyclohexan /Ethylacetat als Eluent gelang es dann die sauberen Grubbs II – Komplexe als dunkelviolette, nicht fluoreszierende, Pulver zu erhalten.

Die Ausbeuten der Komplexe **71** – **74** lagen zwischen 49 % für den Phenylacetylen-Komplex **71** und 81 % für den Biphenylacetylen-Komplex **73**.

Die Synthese der Grubbs – Hoveyda Komplexe Dichloro-(*N,N'*-Bis(4-(2-phenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-(2-*i*-propoxy)benzyliden-ruthenium(II) (**75**), Dichloro-(*N,N'*-Bis(4-(2-naphthylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-(2-*i*-propoxy)benzyliden-ruthenium(II) (**76**) und Dichloro-(*N,N'*-Bis(4-(2-biphenylacetylen)-2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-(2-*i*-propoxy)-benzyliden-ruthenium(II) (**77**) gelang auf zwei Routen.

Eine Route entspricht einer „Ein-Topf“-Synthese direkt aus dem NHC-Salz **67** – **70** durch Deprotonierung in Toluol/THF mit KO^tBu bei RT und direkter Zugabe des Grubbs I Komplex **10** (s. **Schema 18**).

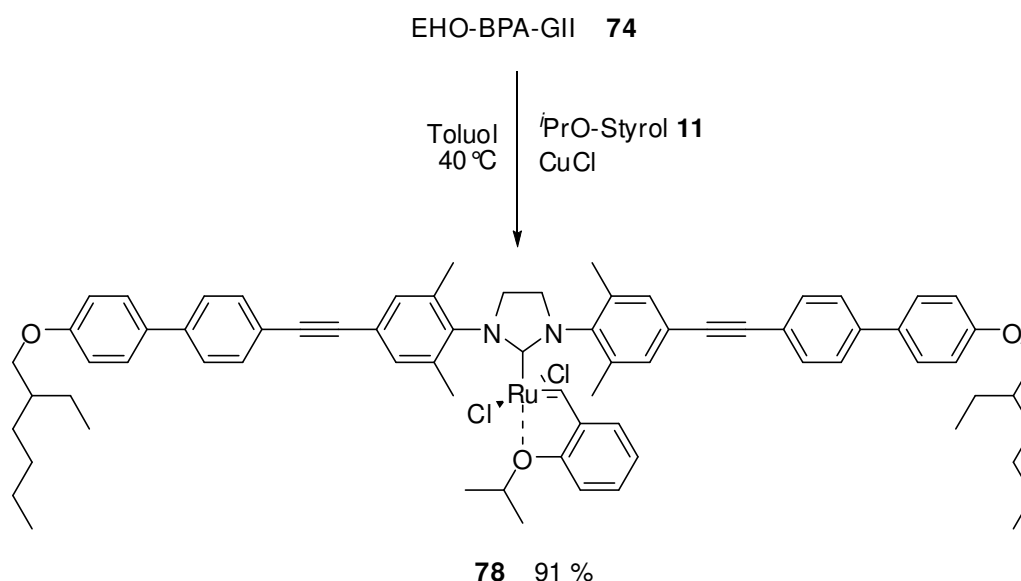


Schema 18 („Ein-Topf“-Synthese der Arylacetylen – GH Komplexe)

Nach komplettem Umsatz zum Grubbs II (überprüft mittels Dünnschichtchromatographie) wurde die Reaktionsmischung ohne Aufarbeitung direkt mit *ortho*-ⁱPrO-Styrol **11** und Kupfer(I)iodid versetzt.

Die Aufarbeitung des abgekühlten Gemisches erfolgte mittels Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat als Eluent. Dabei verhielten sich die Komplexe mit wachsender Größe der Acetylen-Dekoration signifikant polarer auf der Kieselgelsäule, so dass der Komplex **77** mit DCM als Eluent chromatographiert werden musste. Die Ausbeuten dieser „Ein-Topf“-Synthesen lagen zwischen 36 % und 70 %. Allerdings traten Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der Reinheit der Produkte auf. Zum einen war eine direkte Umsetzung der Grubbs II – Komplexe *in situ* durch Zugabe des Styrols **11** und des CuCl in Bezug auf Verunreinigungen, Luft und Feuchtigkeit äußerst sensibel. Zum anderen gelang nicht immer ein kompletter Umsatz des Grubbs I Komplex **10**, so dass dieser durch die Säulenchromatographie umständlich vom Grubbs – Hoveyda Komplex abgetrennt werden musste.

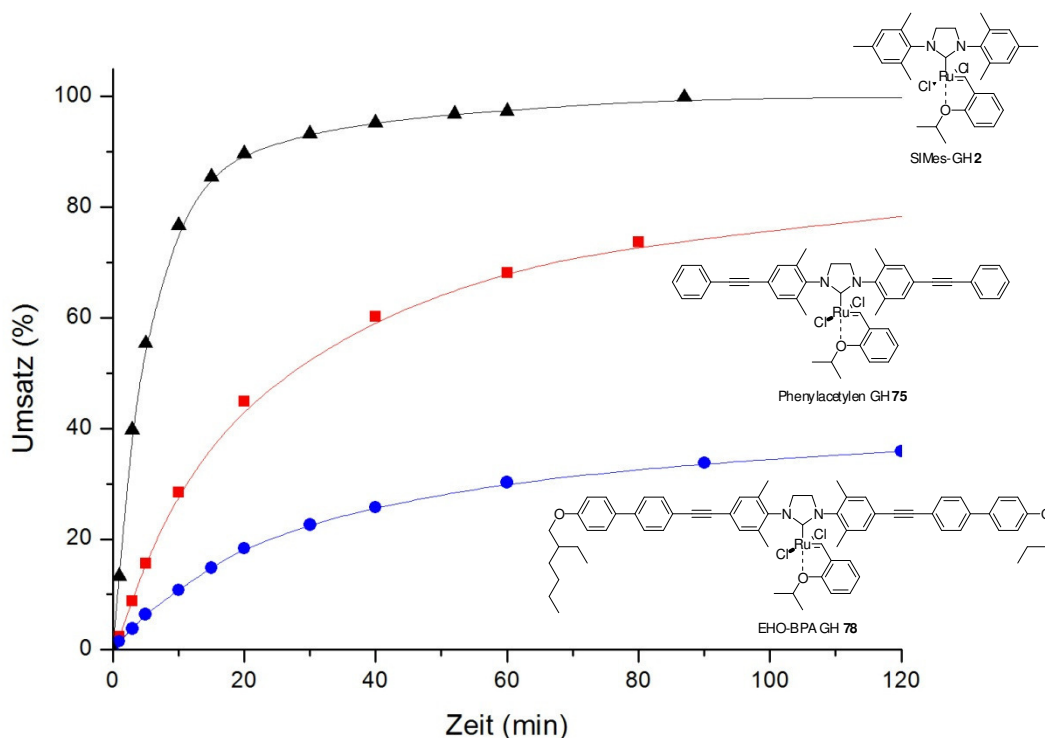
Aus diesen Gründen wurde die Synthese der Grubbs – Hoveyda Komplexe **75**, **76**, **77** und auch des modifizierten Komplexes **78** nach einer zweiten Route bewerkstelligt, welche dem klassischen Syntheseweg über die Darstellung und Isolierung des Grubbs II Komplexes und anschließender Weiterreaktion zum Hoveyda-Komplex entspricht.



Schema 19 (EHO-BPA-GH Komplex aus dem Grubbs II – Komplex)

Dazu kamen die Grubbs II – Komplexe **71** – **74** zum Einsatz und wurden in Toluol zusammen mit *o*-ⁱPrO-Styrol **11** und Kupfer(I)iodid bei 40 °C für 60 min gerührt (s. **Schema 19**, gezeigt für die Darstellung von **78** aus **74**). Die Hoveyda – Komplexe **75** – **78** ließen sich so mittels Säulenchromatographie wieder sauber isolieren. Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 76 % und 96 % und zeigten gute Reproduzierbarkeit.

Die Aktivitäten dieser *para*-Arylacetylen-modifizierten und sterisch äußerst anspruchsvoller Grubbs-Hoveyda Komplexe wurden wieder mittels der Ringschlussmetathese von DEDAM **45** zum Cyclopenten **46** beispielhaft anhand der Prä-Katalysatoren Dichloro-(*N,N'*-Bis(4-(2-phenyl-acetylen)-2,6-dimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden-(2-ⁱpropoxy)benzyliden-ruthenium (**75**) und Dichloro-(*N,N'*-Bis(4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)biphenylacetylen)-2,6-dimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden-(2-ⁱpropoxy)benzyliden-ruthenium (**78**) durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen der Metathesen entsprachen den Standardbedingungen, d. h. eine Substratkonzentration (DEDAM **45**) von 0.2 mmol in 5 mL Toluol, 40 °C und 1 mol% an Katalysator **75** bzw. **78** (**Schema 10**). Dabei zeigte sich, dass die Aktivitäten beider Komplexe unter diesen Bedingungen in der RCM von **45** zu **46** unter der Aktivität des SIMes-GH Komplexes **2** liegen (siehe **Graph 3**).



Graph 3 (RCM von DEDAM **45** in Toluol bei 40 °C mit 1 mol% **75** bzw. **78** bzw. **2**)

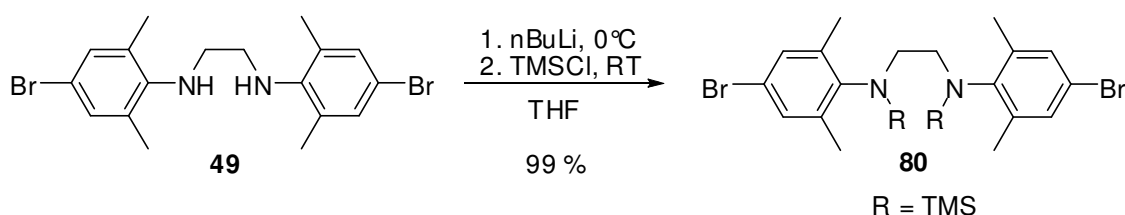
Da die Aktivität des EHO-BPA-GH Komplex **78** noch deutlich niedriger ausfällt, als die Aktivität des Phenylacetylen-GH Komplex **75** ist davon auszugehen, dass nicht nur die elektronenziehenden Effekte der Acetylenfunktion einen negativen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren haben.^[89,128,135] Zusätzlich scheint der erhöhte sterische Anspruch des Liganden und die damit einhergehende schlechte Löslichkeit der Komplexe einen aktivitätsmindernden Einfluss auf die Ringschlussmetathese in Toluol zu nehmen.

Die Grubbs-Hoveyda Komplexe **75** – **78** wurden anschließend dem Projektpartner GKSS^[111] in Geesthacht übergeben und zeigten in den Retentionsuntersuchungen Rückhaltungswerte zwischen 95 % und 99 % in Toluol und zwischen 98 % und > 99.9 % in THF an der PDMS-Membran (05/069).

4.1.4 *para*-Et₃Si – funktionalisiertes *N*-heterocyclisches Carben und dessen Grubbs II – Komplex

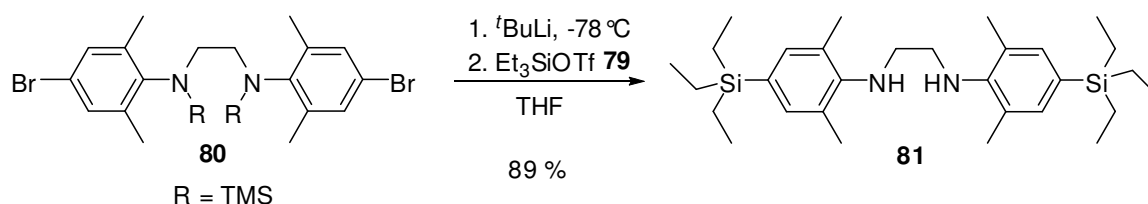
Als globuläre *para*-Dekoration von Imidazolin-2-yliden – Liganden wurden Trialkylsilyl-Funktionen ausgewählt. Diese lassen sich als Trialkylsilylhalogenid bzw. –triflat nach einer Vorschrift von *Bannwarth et al.* an Bromaromaten kuppeln.^[136]

Diese Reaktion wurde zunächst mit dem kommerziell verfügbaren Triethylsilyltriflat (**79**) und *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**49**) durchgeführt. Dazu musste das Diamin **49** nach einer Vorschrift von *Thames et al.* mit TMSCl an den Stickstoffen geschützt werden.^[137] Dies gelang durch Deprotonierung der sekundären Aminfunktionen mit *n*-BuLi in THF bei 0 °C und Zugabe von TMSCl bei RT (s. **Schema 20**). Extraktion des Reaktionsproduktes mit Pentan unter Argon erbrachte *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-ethan-1,2-diamin (**80**) mit einer Ausbeute von 99 %.



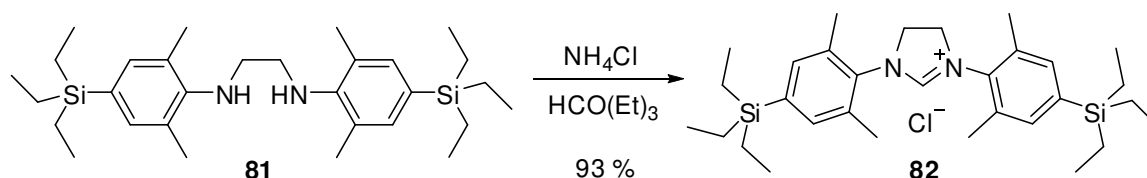
Schema 20 (Schützung des Diamins mit TMSCl)

Das so geschützte und äußerst feuchtigkeitsempfindliche Diamin **80** konnte anschließend bei -78 °C mit *t*BuLi durch einen Brom-Lithium Austausch in THF am Aromaten lithiiert und mit dem Silan **79** zur Reaktion gebracht werden (s. **Schema 21**). Nach Zugabe von Wasser zur Entschützung und Extraktion mit DCM ergab sich eine Ausbeute von 89 % an *N,N'*-Bis(2,6-dimethyl-4-(triethylsilyl)-phenyl)ethan-1,2-diamin (**81**).



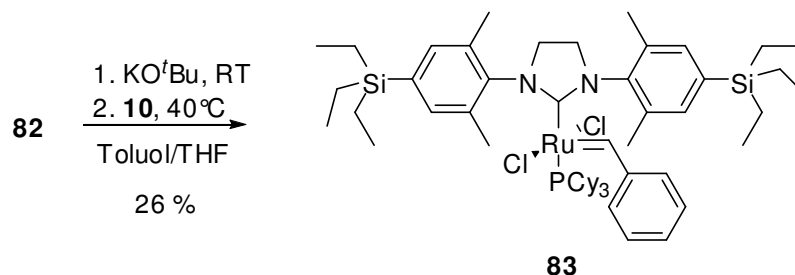
Schema 21 (Dekoration mit Triethylsilyltriflat am Diamin)

Die Ringschlussreaktion des Diamins **81** in Ameisensäureorthoethylester unter Zugabe von Ammoniumchlorid als schwache Säure ergaben dann das NHC-Salz *N,N'*-Bis(2,6-dimethyl-4-(triethylsilyl)phenyl)imidazoliniumchlorid (**82**) als stabiles farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 93 % (s. **Schema 22**).



Schema 22 (Darstellung des Et_3Si -Imidazoliniumchlorids aus dem Diamin)

Nach der Reaktion des NHC-Salzes **82** mit dem Grubbs I – Komplex **10** und KO^tBu in Toluol/THF ließ sich der Grubbs II – Komplex Dichloro-(*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(triethylsilyl)phenyl)imidazolin-2-yliden)-tricyclohexylphosphino ruthenium(II) (**83**) in einer Ausbeute von 26 % isolieren (s. **Schema 23**). Grund für diese niedrige Ausbeute war der unpolare Charakter des Komplexes und der damit einhergehenden Schwierigkeit der chromatographischen Abtrennung von Nebenprodukten der Synthese. So musste der Komplex **83** zweimal hintereinander chromatographiert werden und zeigte dabei nur bedingte Stabilität an Kieselgel.



Schema 23 (Et_3Si -Grubbs II – Komplex)

Der Rutheniumkomplex **83** diente der $\text{GKSS}^{[11]}$ in Geesthacht als Vergleichskomplex für Retentionsmessungen von den Grubbs II – Komplexen **12** und **48** und dem SIMes Grubbs Hoveyda – Komplex **2** an der PDMS Membran (05/069). Dabei wurden insbesondere die Abhängigkeit des Stofftransportes vom applizierten Druck und die Flüsse in Bereichen von 5 bar bis 30 bar untersucht. Das folgende Diagramm zeigt dabei eine Auswahl der Retentionsergebnisse (**Diagramm 1**, Quelle: *GKSS, Dechema Process-Net Jahrestagung 2007*^[146,164]).

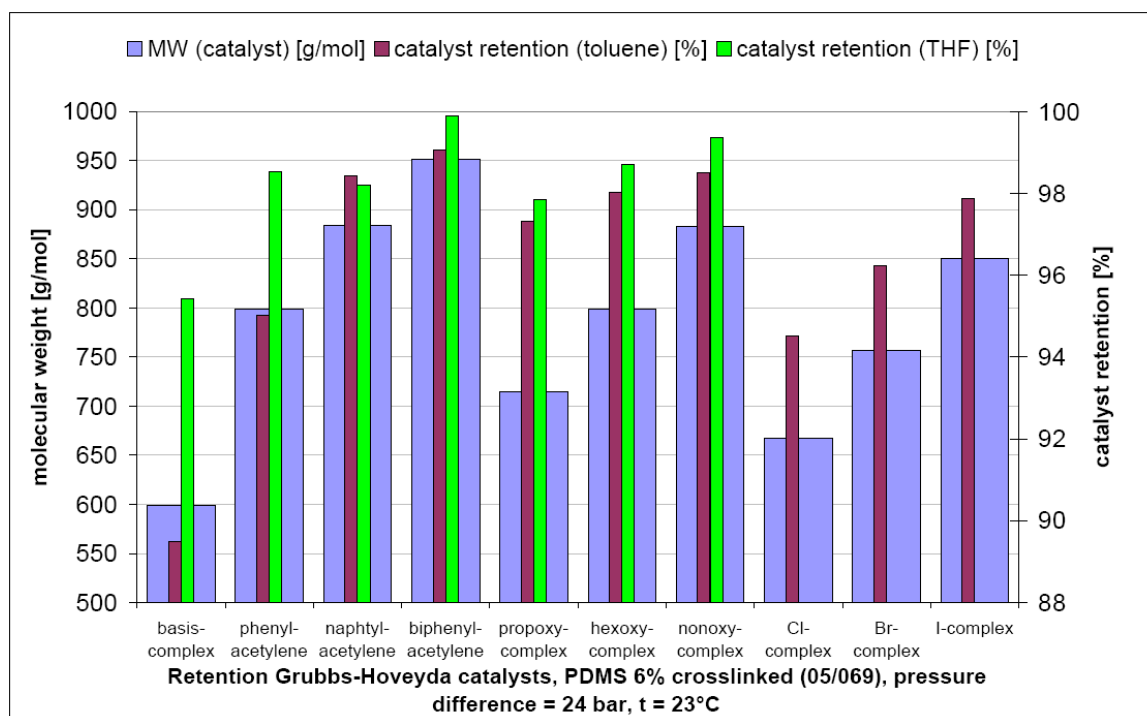


Diagramm 1 (Retentionsmessungen von Grubbs-Hoveyda Komplexen, GKSS)

Die Synthese größerer Trialkylsilylhalogenide bzw. -triflate aus den entsprechenden Trialkylsilanen und einer Säure führte zu schwer aufzureinigenden Produkten. Diese enthielten stets noch acide Reste, welche mit dem TMS-geschützten Diamin **80** zu Nebenreaktionen und Gemischen von Mono- und Disubstituierten Produkten führte.

Auf die Darstellung anderer Trialkylsilyl-funktionalisierter Diamine bzw. ihrer NHC-Salze und Komplexe mit Gruppen wie Tri(n-butyl)silyl, Tri(octadecyl)silyl und Tri(cyclohexyl)silyl wurde deswegen verzichtet.

4.2 Ausarbeitung eines Prozesses aus Olefinmetathese und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration

Die Anwendung der organophilen Nanofiltration zur Aufarbeitung von Reaktionslösungen der Olefinmetathese mit Grubbs Typ Katalysatoren wurde bereits in der Publikation von *Rabiller-Baudry et al.* aus dem Jahr 2008 behandelt.^[115] Er erreichte dabei in Kombination mit einer sehr aufwendigen Katalysatorsynthese nur Rückhaltungswerte von 80 % bis 90 % für die Komplexe bzw. dem Schwermetall Ruthenium an der verwendeten kommerziell verfügbaren PI-Membran *Starmem*® 228 von *Grace-Davison*^[93].

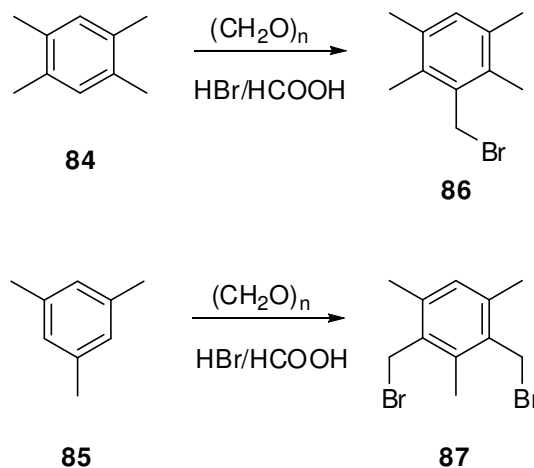
Im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts sollte eine Kombination aus angewandter Olefinmetathese mit eigens entwickelten Katalysatoren und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration mit speziellen SRNF-Membranen von dem Projektpartner GKSS^[111], Geesthacht, entwickelt werden. Als Membran hierfür wurde die bereits in der Modellierungsaufgabe verwendete PDMS-Membran auf PAN-Träger (05/069) ausgewählt, da diese gute Retentionsergebnisse bei ordentlichen Flüssen ($\sim 5 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2)$) und guter Langzeitstabilität in Toluol gezeigt hat.

Auf Seiten der Katalysatordarstellung lag das Augenmerk neben der möglichst quantitativen Rückhaltung an der Membran auf einer hohen katalytischen Aktivität. Aus diesem Grund fanden die sterisch anspruchsvollen Arylacetylen-Komplexe **75** – **78** keine Anwendung. Zwar zeigte insbesondere der EHO-BPA-GH Komplex **78** eine nahezu quantitative Retention an der Membran, allerdings lag die katalytische Aktivität mit ca. 35 % Umsatz in der Ringschlussmetathese von 2,2-Diallyldiethylmalonat (**45**) zum Cyclopenten-Derivat **46** bei 40 °C in Toluol zu niedrig (siehe **Graph 3**).

Daher lag der Schwerpunkt der Untersuchungen zuerst auf der Entwicklung einer Synthesestrategie für speziell modifizierte NHC-Liganden zur Darstellung von nanofiltrierbaren Grubbs-Hoveyda Komplexen. Diese Komplexe sollten zusätzlich in einer Reihe verschiedener Metathesereaktionen eine gute katalytische Aktivität aufweisen.

In einer Vorschrift von *van der Made et al.*^[138] wird Duren (**84**) und Mesitylen (**85**) selektiv zu 3-(Brommethyl)-1,2,4,5-tetramethylbenzol (**86**) bzw. 2,4-Bis-(brom-

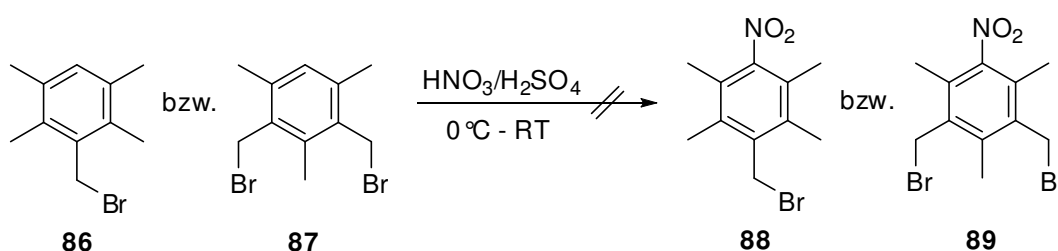
methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**87**) umgesetzt (s. **Schema 24**). Diese Benzylbromide dienten als Ausgangsverbindungen für vielfältig funktionalisierbare *N*-heterocyclische Carbenliganden.



Schema 24 (α -Bromierte Pentamethylbenzole)^[138]

Mit diesen Verbindungen sollte zuerst eine Nitrierung der freien Arylposition durchgeführt werden. Die resultierenden Pentamethylnitroaryle **88** und **89** sollten anschließend durch Nukleophile funktionalisiert und dann zu Anilinen reduziert werden.

Allerdings ließ sich weder das Benzylbromid **86** noch das Benzylbromid **87** unter Standardbedingungen mit Nitriersäure verschiedener Konzentrationen zu den Nitroaromaten umsetzen (s. **Schema 25**).



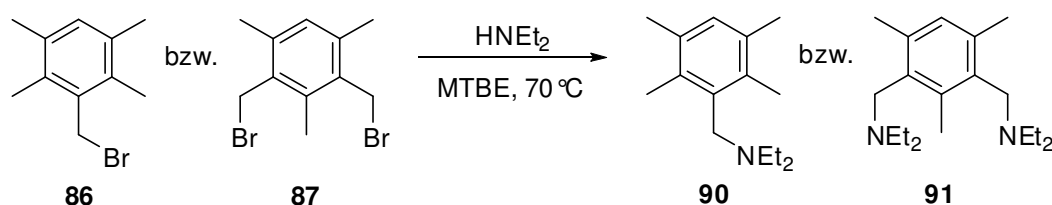
Schema 25 (Nitrierversuche)

Vielmehr kam es bei den Nitrierversuchen zu unkontrollierten Zersetzungen und Oxidationsreaktionen.

Um die labile und reaktive Brommethyl-Funktion schon vor der Einbringung der Nitro-Gruppe zu eliminieren, wurden die Verbindungen **86** und **87** in weiteren Versuchen bereits vor der Nitrierung mit passenden Nukleophilen umgesetzt.

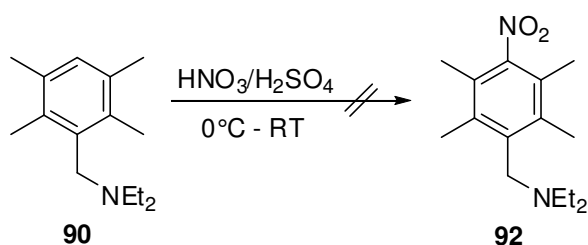
Ausgewählt dazu wurde zunächst *N,N*-Diethylamin aufgrund der leichten Handhabbarkeit und Flüchtigkeit dieses Nukleophils.

Die Synthese von *N,N*-Diethyl-2,3,5,6-tetramethylbenzylamin (**90**) bzw. *N,N,N',N'*-Tetraethyl-2,4,6-trimethyl-1,3-bis(benzylamin) (**91**) verlief in *N,N*-Diethylamin und MTBE bei 70 °C quantitativ (s. **Schema 26**).



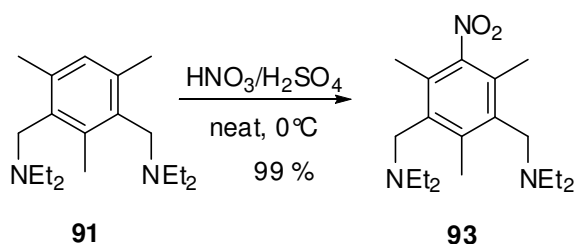
Schema 26 (NCy₂-dekorierte Arylsysteme)

Der Versuch das Benzylamin **90** an der freien Arylposition zu nitrieren führte analog den Versuchen zur Darstellung von **88** und **89** nur zu Zersetzungsprodukten (s. **Schema 27**). Da laut einer Publikation von *Kochi et al.* die Nitrierung von Pentamethylbenzol unter klassischen Bedingungen nicht möglich ist,^[139] entsprachen diese Probleme allerdings den Erwartungen.



Schema 27 (Nitrierungsversuch von Diethyl-durenylamin **90** zu **92**)

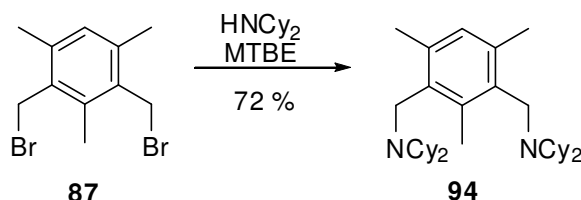
Im Gegensatz zur Darstellung von **92** verlief die Nitrierung von **91** zum Nitroaromaten **93** erfolgreich. Dazu wurde das Bis(benzylamin) **91** bei 0 °C in einer Mischung aus konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gelöst und 30 min gerührt (s. **Schema 28**). Basische Aufarbeitung und Extraktion mit MTBE lieferte 3,5-Bis(*N,N*-diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-nitrobenzol (**93**) mit quantitativer Ausbeute.



Schema 28 (Erfolgreiche Nitrierung von Pentamethylbenzol **91** zu **93**)

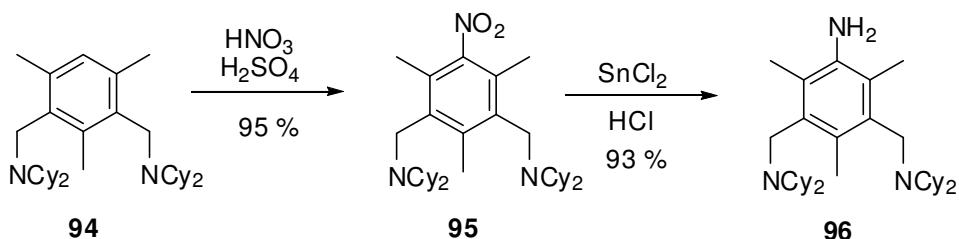
Da die Darstellung eines Bis(Dialkylaminomethyl)-nitrobenzols erfolgreich verlief, wurde die Reaktionssequenz mit einem größeren und sterisch anspruchsvolleren Dialkylamin wiederholt.

Als Nukleophil kam hier *N,N*-Dicyclohexylamin zum Einsatz. Zwar verlief auch mit diesem sekundären Amin die Synthese zu 2,4-Bis(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**94**) quantitativ (s. **Schema 29**), aber aufgrund des hohen Siedepunkts des Amins und damit einhergehenden Notwendigkeit das Rohprodukt mit MeOH waschen zu müssen, kam es im Zuge dieser Aufarbeitung zu Substanzverlusten. Die Ausbeute an dem Mesitylen-Derivat **94** reduzierte sich so auf 72 %.



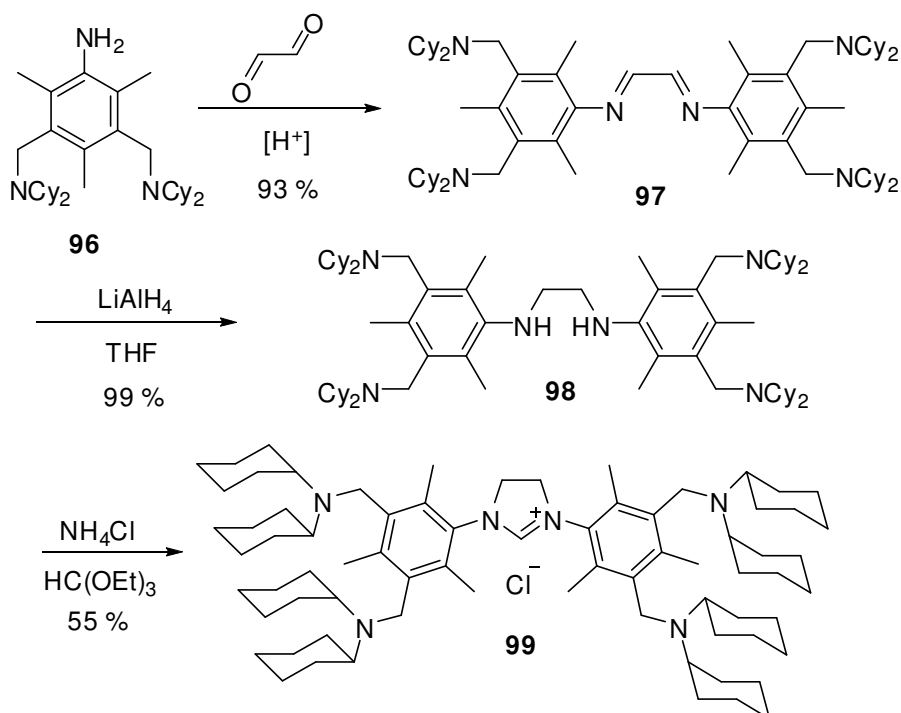
Schema 29 (Darstellung von Tetracyclohexyl-mesitylen **94**)

Analog der Nitrierung vom Tetraethyl-mesitylen **92** konnte das Benzolderivat **94** bei 0 °C in einem Gemisch aus konz. H_2SO_4 und rauch. HNO_3 direkt nitriert werden. Basische Aufarbeitung und Extraktion mit MTBE erbrachte dann das Produkt 3,5-Bis(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylnitrobenzol (**95**) mit einer Ausbeute von 95 %. Diese Nitroverbindung konnte anschließend erfolgreich mit Zinn(II)chlorid in Salzsäure/Eisessig zum Anilin 3,5-Bis(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylanilin (**96**) reduziert werden (s. **Schema 30**). Die Ausbeute betrug 93 %



Schema 30 (Nitrierung und Reduktion von Benzolderivat **94** zum Anilin **96**)

Die weiteren Reaktionsschritte bis zum Imidazoliniumchlorid **99** über das Diimin **97** und das Diamin **98** verliefen nach der Standardroute, wobei geringfügige Modifikationen aufgrund des äußerst unpolaren Charakters der Cyclohexylgruppen notwendig waren (s. **Schema 31**).



Schema 31 (Syntheseroute für den Octacyclohexyl-NHC **99**)

So musste bei der Kondensation des Anilins **96** mit Glyoxal MTBE als zweites Lösungsmittels hinzugefügt werden, um die schlechte Löslichkeit von **96** in Ethanol auszugleichen. Das Diimin **97** konnte anschließend durch Erhöhung des Ethanolgehalts aus der Reaktionslösung nahezu quantitativ ausgefällt werden. Dies führte zu einer Ausbeute von 93 % an *N,N'*-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diimin (**97**).

Die Ringschlussreaktion des Diamins **98** in Orthoester lieferte bei zu hohen Reaktionstemperaturen ($> 100^{\circ}\text{C}$) viele Nebenprodukte, welche sich nur äußerst schwierig wieder abtrennen ließen. Außerdem musste zur Isolierung des Imidazoliniumsalzes **99** Methanol zur Reaktionslösung gegeben werden. Während normale und nur geringfügig modifizierte NHC-Salze bereits während der Ringschlussreaktion aus der Reaktionslösung ausfallen, zeigte das Salz **99** eine Polarität, welche es im überschüssigen Orthoester gut löslich machte. Selbst das während der Reaktion entstehende Ethanol führte nicht zum Ausfallen von *N,N'*-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-phenyl)imidazoliniumchlorid (**99**). Erst Zugabe von Methanol bei niedriger Temperatur ergab das NHC-Salz **99** mit einer Ausbeute von 55 %.

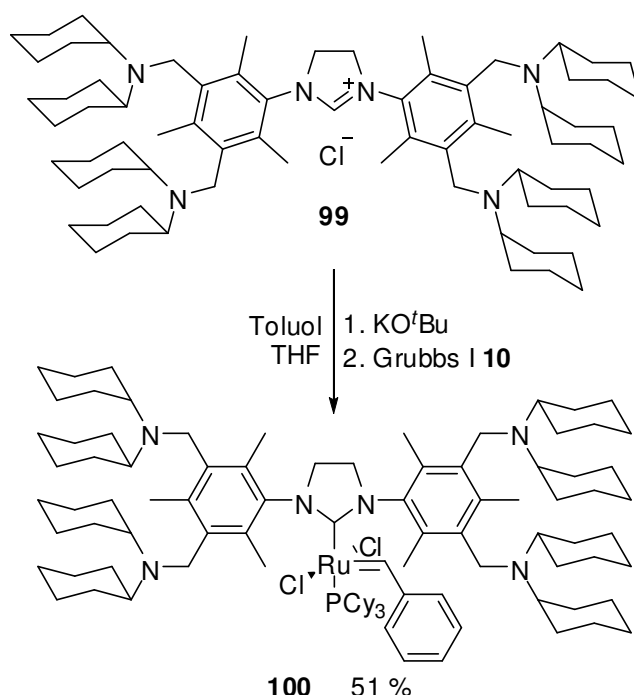
Die Molmasse des Imidazoliniumsalzes **99** ohne Anion betrug mit 1081 g/mol mehr als den dreifachen Wert des Standard-NHC-Salzes **1** (307 g/mol). Dadurch sollte eine möglichst quantitative Retention des resultierenden Grubbs-Hoveyda Katalysators an der PDMS-Membran gewährleistet sein. Zusätzlich führen die 5 Methylgruppen pro Aryl-Rest des NHCs zu einer erhöhten Elektronendichte am Carben-Kohlenstoff, wodurch sich ein positiver Einfluss auf die Aktivität des Katalysators ergeben sollte.^[89,128,135]

Die Synthese des Grubbs I Komplexes Benzyliden-*N,N'*-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-dichlorotricyclohexylphosphino-ruthenium(II) (**100**) gestaltete verglichen mit der Standardroute und Aufarbeitung komplizierter.

So musste nach Deprotonierung von **99** mit KO^tBu in abs. Toluol bei Raumtemperatur und Zugabe des Grubbs I Komplexes **10** nach 2 h Reaktionsdauer bei 50°C zusätzlich Imidazoliniumsalz **99** und KO^tBu hinzugefügt werden, da sich mittels DC-Kontrolle kein quantitativer Umsatz des Grubbs I **10** feststellen ließ (s. **Schema 32**). Nach einer weiteren Stunde bei nunmehr 40°C wurde der Überstand an Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelfarbene Rückstand zur Entfernung unlöslicher Bestandteile über Kieselgel filtriert.

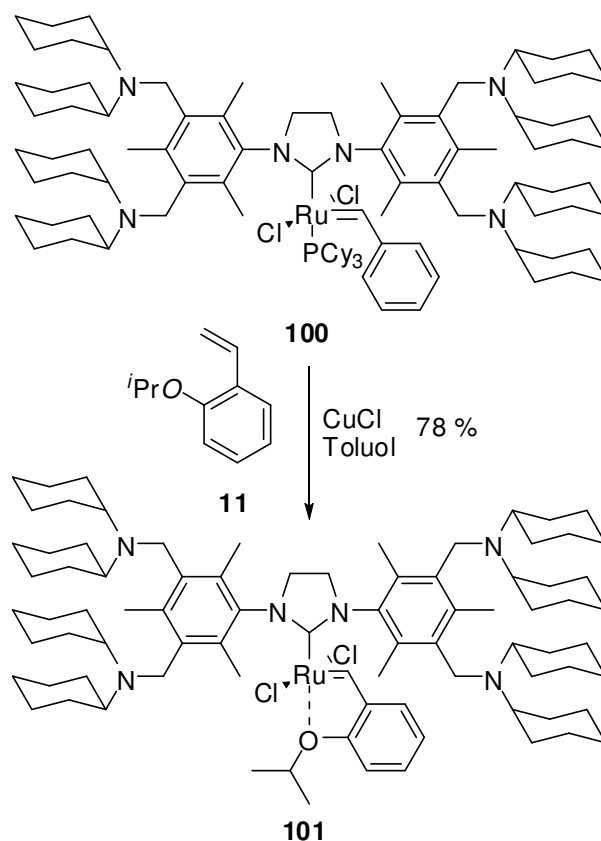
Das Rohprodukt enthielt immer noch Reste an nicht reagierten Grubbs I Komplex **10**. Eine längere chromatographische Aufarbeitung war nicht möglich, da der Komplex **100** bei dieser Prozedur Zersetzung aufwies und nicht mehr rückisoliert werden konnte.

Das Rohgemisch nach dieser Aufarbeitung bestand aus nicht reagierten Grubbs I Komplex **10**, freien Tricyclohexylphosphin bzw. seinem Oxid und dem Produkt **100**. Weitere Aufarbeitung konnte durch ausgiebiges Waschen mit Aceton bewerkstelligt werden. In diesem Lösungsmittel ist der Grubbs I Komplex **10** zwar nur schlecht löslich, der Grubbs II Komplex **100** zeigt allerdings eine noch schlechtere Löslichkeit. Dadurch konnte der Grubbs I langsam durch Zugabe von Aceton aus dem Rohprodukt ausgewaschen werden. Die Ausbeute an dem Grubbs II **100** lag nach dieser Prozedur bei 51 %.



Schema 32 (Octacyclohexyl-Grubbs II **100** aus Grubbs I und OcCy-NHC **99**)

Der Syntheseschritt vom Grubbs II **100** zum Grubbs-Hoveyda **101** gelang problemlos durch Kreuzmetathese mit *ortho*-*i*PrO-Styrol **11** in Toluol (s. **Schema 33**). Nach dem Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum und säulenchromatographischer Aufarbeitung des diesmal stabilen Komplexes mit Cyclohexan/Ethylacetat als Eluent konnte *N,N'*-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-dichloro-(2-isopropoxybenzyliden)-ruthenium(II) (**101**) mit einer Ausbeute von 78 % isoliert werden.



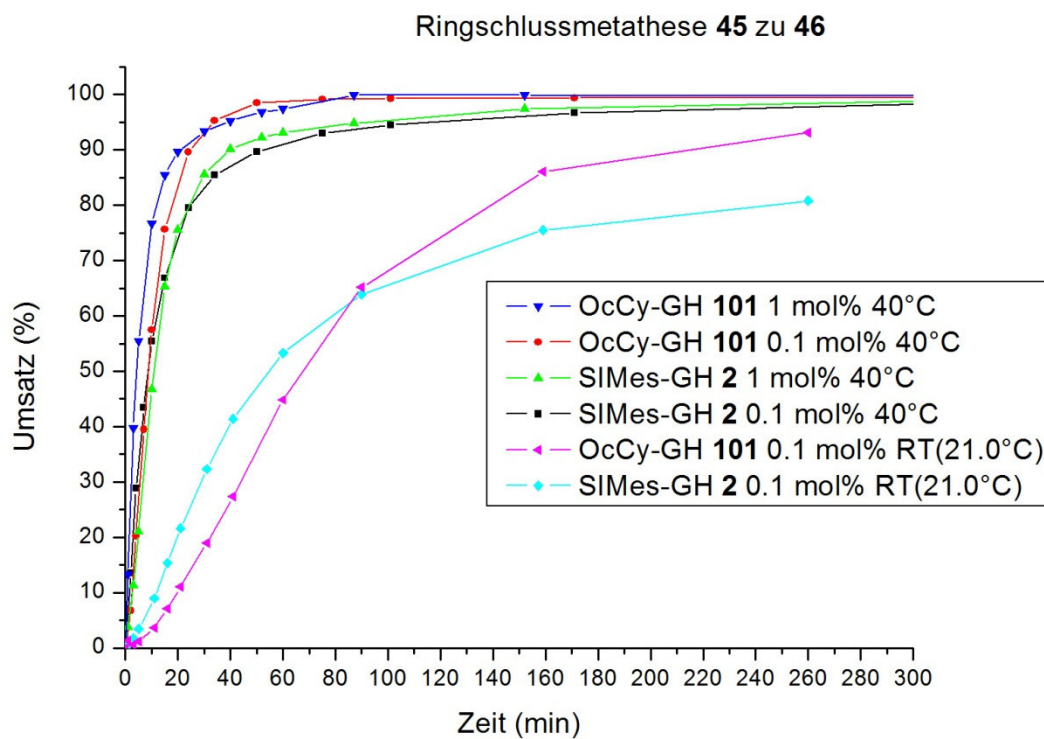
Schema 33 (Grubbs-Hoveyda Komplex **101** aus dem Grubbs II **100**)

Nach der erfolgreichen Synthese des Grubbs-Hoveyda Komplexes **101** mit einer molekularen Masse von 1400 g/mol und ausgeprägter molekularer Größe galt die Aufmerksamkeit nun der Aktivität dieses Komplexes.

Die ersten Untersuchungen hierfür verglichen die katalytische Aktivität des Komplexes **101** mit der katalytischen Aktivität des kommerziell verfügbaren und SIMes-GH Komplex **2**. Dazu wurden beide Komplexe unter gleichen Bedingungen getrennt voneinander für die Ringschlussmetathese von DEDAM **45** zum Cyclopenten **46** eingesetzt. Als Lösungsmittel kam Toluol zum Einsatz. Der Umsatz der Reaktion wurde mittels Gaschromatographie verfolgt. Dazu wurden nach bestimmten Zeiten Proben der Reaktion entnommen, mit Ethylvinylether die Metathese gestoppt und diese Proben gaschromatographisch analysiert.

Es zeigte sich, dass der Komplex **101** insbesondere bei niedriger Katalysatorbeladung und bei Raumtemperatur dem SIMes-GH Komplex **2** sogar überlegen ist (siehe **Graph 4**). Der Grund hierfür dürfte in der schon

angemerkten höheren Elektronendichte am Ruthenium liegen, wodurch die Aktivität des resultierenden aktiven Katalysators erhöht wird.



Graph 4 (Zeit-Umsatz Kurve zum Vergleich der Aktivitäten in der Ringschlussmetathese von DEDAM (**45**): SIMes-GH **2** gegen OcCy-GH **101**)

Die gute katalytische Aktivität des Grubbs-Hoveyda Systems **101** konnte noch in einer Reihe weiterer Metathesereaktionen verifiziert werden (siehe **Tabelle 1**). Dabei zeigte sich in verschiedenen Ringschluss- und Kreuzmetathesen eine gute bis sehr gute Aktivität. Selbst in der Ringschlussmetathese sterisch anspruchsvoller Systeme erreichte der Komplex noch nennenswerte Umsätze.^[144]

Metathese	T	[Kat.]	t	Umsatz (GC)
	50 °C	1 mol%	15 min	99 %
	40 °C	0.1 mol%	60 min	99 %
	21 °C	0.1 mol%	4 h	> 90 %
	70 °C	0.5 mol%	24 h	11 %
	40 °C	0.1 mol%	60 min	99 %
	70 °C	0.5 mol%	24 h	51 %
	50 °C	0.1 mol%	15 min	62 %
	50 °C	0.1 mol%	4 h	26 %
	40 °C	0.2 mol%	4 h	99 %
	40 °C	0.1 mol%	4 h	> 90 %
	40 °C	0.1 mol%	4 h	76 %
	50 °C	1 mol%	15 min	99 %
	50 °C	1 mol%	2 h	84 %

Tabelle 1 (Aktivitätsscreen, Metathesen mit Grubbs-Hoveyda Katalysator 101)

Aufgrund dieser guten Leistungsfähigkeit des Grubbs-Hoveyda Katalysators **101** in der Olefinmetathese und der augenscheinlichen Eignung zur Abtrennung mittels organophiler Nanofiltration wurden für die Versuche der Kombination aus angewandter Olefinmetathese und SRNF drei Metathesereaktionen aus den Screening-Versuchen (**Tabelle 1**) ausgewählt.

1. RCM von 2,2-Diallyldiethylmalonat mit 0.1 mol% Katalysator **101**
2. CM von Allylbenzol mit 0.2 mol% Katalysator **101**
3. RCM von *N,N*-Diallyltosylamid mit 0.5 mol% Katalysator **101**

Die drei Reaktionen wurden jeweils in Toluol bei 40 °C durchgeführt und nach quantitativem Umsatz direkt der organophilen Nanofiltration unterworfen.

Die Filtrationszelle hierzu besteht aus einer *Millipore*TM-Zelle^[145] mit 250 mL Volumen. In dieser wird die PDMS-Membran (05/069, GKSS), welche zuvor 12 Stunden in Toluol zur konstanten Quellung aufbewahrt wurde, eingebaut. Die abgekühlte Reaktionslösung wird in die Zelle eingefüllt und die Nanofiltration durch das Anlegen von 5 bar Überdruck (Argon) gestartet. Dabei muss darauf geachtet werden nicht mehr als 20 % - 50 % der Reaktionslösung durch die Membran zu filtrieren. Ansonsten kann eine Aufkonzentrierung des Retentats auftreten, wodurch es zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt, da die Quellung der Membran durch die Veränderung der Lösungseigenschaften während der Aufkonzentrierung beeinflusst wird. Eine Verstopfung der Membran durch feste Bestandteile und auch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten wird durch eine konstante Rührung verhindert. Dazu steht die Filtrationszelle auf einem Magnetrührer und im Innern der Zelle befindet sich ein Teflon-Rührstab an einer drehbaren Stange am Verschluss der Zelle.

Die abgekühlte Reaktionslösung aus der Olefinmetathese wurde in die Zelle eingefüllt und nach dem Verschliessen konnte die Nanofiltration durch das Anlegen des Drucks gestartet werden. Der Fluss über die Membran lag dabei bei durchschnittlich bei 1.5 mL/min, die Membranfläche bei 0.0043 m².

Das Permeat wurde gesammelt und im Vakuum eingengt. Die Bestimmung des Rutheniumgehalts im Produkt wurde durch ICP-OES Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse der drei Versuche werden in folgender Tabelle zusammengefasst (**Tabelle 2**).

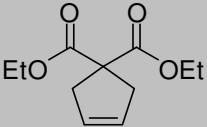
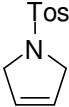
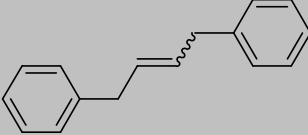
[Kat.] max. Ru	Produkt	Umsatz	ICP-OES Ru
0.1 mol% 421 ppm		99 %	< 4 ppm
0.2 mol% 1710 ppm		99 %	< 4 ppm
0.5 mol% 2013 ppm		99 %	< 4 ppm

Tabelle 2 (Organophile Nanofiltration von Reaktionslösungen der Metathese)

Es zeigte sich, dass alle drei Metatheseprodukte durch die Nanofiltration soweit von Katalysatorrückständen befreit werden konnten, dass das Schwermetall Ruthenium im Produkt durch die ICP-OES Analyse nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die Nachweisgrenze der Analysemethode lag aufgrund der untersuchten Substanzmenge bei jeweils 4 ppm.

Umrechnung der Rutheniumwerte in Retentionswerte für den Katalysator **101** an der Membran entsprachen einer Rückhaltung von > 99.0 % in der Ringschlussmetathese von DEDAM **45** und einer Rückhaltung von > 99.8 % in den beiden anderen Metathesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Retentionswert des Komplexes **101** an der PDMS-Membran (05/069 GKSS) in allen Fällen deutlich über 99.8 % lag. Die isolierten Produkte zeigten weder optische Verunreinigungen noch jegliche Nebenbestandteile im NMR-Experiment.

Parallel zu diesen diskontinuierlichen Filtrationsuntersuchungen diente der Katalysator **101** dem Projektpartner GKSS, Geesthacht, für Untersuchungen einer kontinuierlichen Nanofiltration. Hierzu wurde der Komplex mit 1 mol% Katalysatorbeladung für die Ringschlussmetathese von DEDAM **45** in einem Rührreaktor bei 50°C eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich aus dem Reaktor mit 8 bar Überdruck (Argon) über die PDMS-Membran (05/069) geleitet. Dabei stellte sich ein Permeatfluss von 3 mL/min ein. Der Ausgleich

dieses Lösemittelverlusts gelang durch einen kontinuierlichen Lösemittelfeed inkl. Substrat in den Reaktor (s. **Abb. 33**). Die Reaktionsdauer des Experiments betrug 500 Minuten.

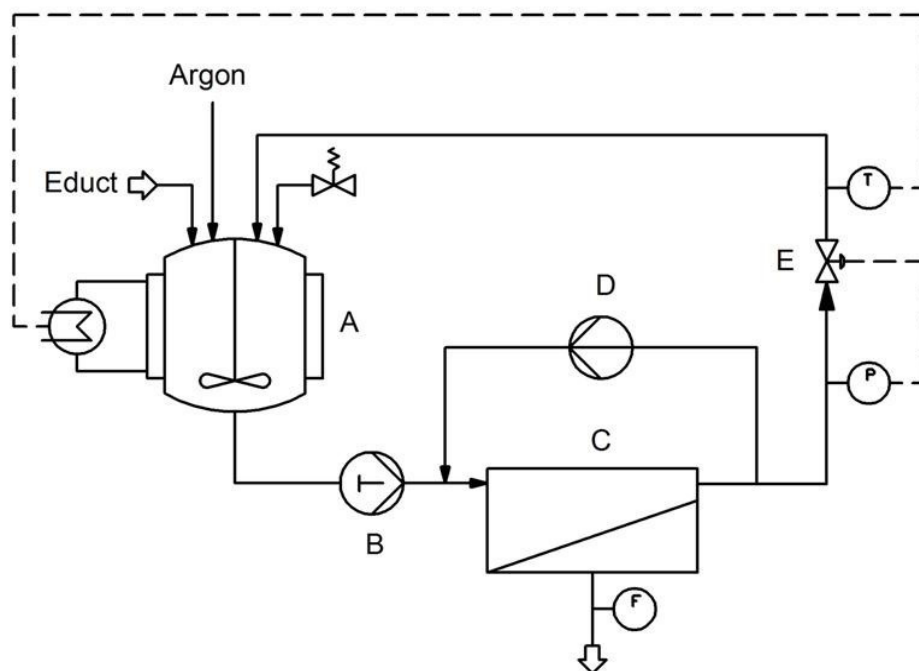
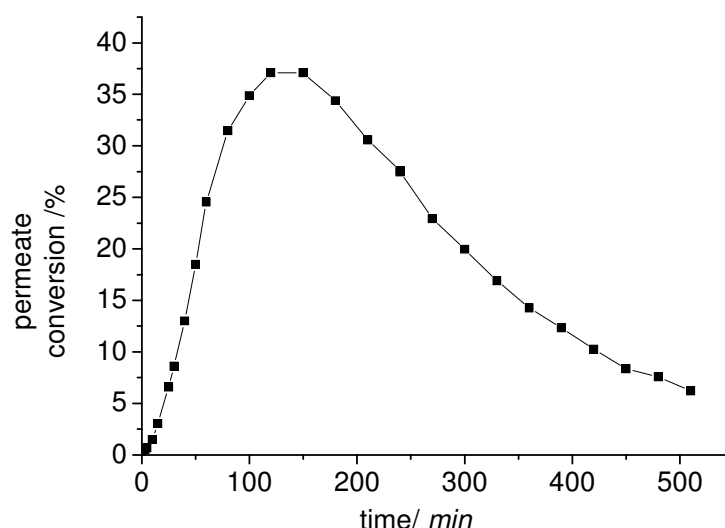


Abbildung 33 (Schematische Darstellung des kontinuierlichen Filtrationsversuchs der GKSS in Geesthacht mit dem Katalysator **101**)

Während der Versuchszeit wurden insgesamt drei Permeatproben gesammelt, das Produkt jeweils isoliert und mittels ICP-OES auf den Rutheniumgehalt untersucht. Dabei fanden sich in der ersten Probe (60 – 105 min) 4 ppm Ruthenium, in der zweiten Probe (240 – 285 min) 7 ppm und in der dritten Probe (450 – 495 min) ebenso 7 ppm Ruthenium. Diese Werte entsprechen einer Gesamtretention des Katalysators **101** an der Membran von 97.6 %.

Der Umsatz im Reaktor erreichte nach 120 Minuten seinen Maximalwert von 37 % und nahm daraufhin wieder kontinuierlich ab, um schlussendlich bei 6 % anzukommen. Dieser Umsatz in 500 Minuten entspricht einer TON von 866 (mol Produkt pro mol Katalysator). Die Gründe für die Abnahme der katalytischen Aktivität lagen sowohl an einer Anreicherung von Ethen im Reaktionskreislauf als auch an Nebenreaktionen im System. So ist denkbar, dass durch den erhöhten

Druck und die lange Standzeit eine Verclustering des Rutheniumkomplexes bzw. intramolekulare Konkurrenzreaktionen begünstigt werden.^[166,167] Ähnliche Beobachtungen bezüglich des Aktivitätsverlusts beobachtete *Tulchinsky et al.* in seinen Aktivitätsuntersuchungen bezüglich des Einsatzes eines Grubbs I Katalysators für die Kreuzmetathese von Olefinen in einem kontinuierlichen Reaktor.^[168] Durch diese Nebenreaktion und Zersetzungserscheinungen nahm die Konzentration an aktiven Katalysator stetig ab. Dennoch entspricht eine TON von 866 einer ordentlichen Reaktivität des Katalysators **101** über einen Zeitraum von 500 Minuten.



Graph 5 (Zeit-Umsatz Kurve der kontinuierlichen Reaktionsführung der GKSS in Geesthacht; Ringschlussmetathese von DEDAM **45** zum Cyclopenten **46** mit 1 mol% an Komplex **101**)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelang, einen nanofiltrierbaren und katalytisch aktiven Grubbs-Hoveyda Komplex für die Olefinmetathese darzustellen. Dieser Komplex zeichnet sich durch sein hohes Molekulargewicht (1400 g/mol), seine gute Aktivität und einer nahezu quantitativen Retention an der Projekteigenen SRNF-Membran aus. In der diskontinuierlichen Anwendung lassen sich quantitative Umsätze in der Metathese erzielen, wobei die isolierten Produkte nach der organophilen Nanofiltration keine messbaren Mengen an dem Schwermetall Ruthenium mehr aufweisen.

Diese Ergebnisse der synthetischen Arbeit, der Untersuchungen der katalytischen Aktivität und die Resultate der organophilen Nanofiltration, sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, wurden publiziert.^[140]

4.3 Anwendung der entwickelten NHC-Liganden zur Synthese katalytisch aktiver Pd-Komplexe und deren Nanofiltration

Um zu zeigen, dass die organophile Nanofiltration eine breite Anwendbarkeit in der Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der homogenen Katalyse hat, soll im folgendem aus den bisher entwickelten *N*-heterocyclischen Carbenliganden nanofiltrierbare Palladium-Komplexe dargestellt werden. Diese Pd(NHC) Komplexe sollen dabei in der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung und in der Buchwald-Hartwig Aminierung mit guten Aktivitäten einsetzbar und anschließend mittels organophiler Nanofiltration möglichst quantitativ abtrennbar sein.

Der aktuelle Stand der Forschung zur Implementierung der organophilen Nanofiltration in der Pd-katalysierten Kreuzkupplung bzw. Aminierung besteht entweder auf polymeren Phosphin-Liganden^[108-110] oder auf der Abtrennung des Lösungsmittels, bspw. ionischen Flüssigkeit, ohne die Retention des Katalysators miteinzubeziehen.^[113] In diesem Teil der Arbeit soll analog zur Anwendung in der Olefinmetathese ein aktiver und nanofiltrierbarer Pd(NHC)-Komplex entwickelt und eingesetzt werden, mit dem Ziel den Palladiumgehalt im Produkt möglichst im einstelligen ppm-Bereich oder niedriger zu halten.

Der Filtrationsprozess mit der bereits in der Olefinmetathese verwendeten PDMS-Membran (GKSS 05/069), in Kombination mit der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung und Buchwald-Hartwig Aminierung beschränkt sich hierbei auf diskontinuierliche Verfahren, da in diesen Reaktionstypen beträchtliche Mengen an Salzen entstehen, welche vor dem Filtrationsschritt entfernt werden müssen und so eine kontinuierliche Prozessführung erschweren würden.

Des Weiteren eignen sich die für diese Katalysen typischen aprotischen polaren Lösungsmittel DMF und DMA nicht in Kombination mit der PDMS-Membran, da Polysiloxane keine ausreichende Stabilität gegenüber diesen Medien aufweist. Die folgenden Arbeiten beschränken sich daher auf den Einsatz von *i*-Propanol, THF und DME als Lösungsmittel für die Kupplungs- und Aminierungsreaktionen.

4.3.1 Octacyclohexyl-NHC Palladium Komplex und dessen Aktivität in der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Die ersten Versuche auf dem Gebiet Pd(NHC)-katalysierter Kreuzkupplungen galten der Synthese eines entsprechenden Komplexes mit dem im vorherigen Abschnitt verwendeten Octacyclohexyl-NHC **99** (s. **Abb. 34**). Dabei soll dieser Ligand seine hervorragenden Eigenschaften bezüglich der Retention des Komplexes an der Membran analog zum Grubbs-Hoveyda Komplex **101** auf den entsprechenden Pd(NHC)-Komplex übertragen. Ob allerdings der elektronenreiche Charakter des resultierenden Carbens ebenso einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität des Pd(NHC)-Katalysators ausübt, wie beim OcCy-Grubbs-Hoveyda Systems **101**, muss vor der Anwendung in der organophilen Nanofiltration untersucht werden. Untersuchungen bezüglich des elektronischen Effekts von NHC-Liganden auf die Katalysatoraktivität in Pd-Kreuzkupplungen finden sich in der Literatur nur wenig.^[21,169] Arbeiten von *Organ et al.* zeigten, dass e⁻-donierende oder -akzeptierende Reste am NHC-Gerüst des Pd(NHC)-Komplexes nur einen geringfügigen Einfluss auf die Aktivität des katalytischen Systems nehmen.^[21,174] Vielmehr scheinen, neben der Tendenz zur Bildung einer Pd(0)L₁-Spezies^[147], sterische Effekte des Liganden ausschlaggebend für dessen Aktivität zu sein.^[174] Diese sterischen Effekte des NHC-Liganden auf den Katalysator werden dabei maßgeblich durch die *ortho*-Position der Arylgruppen des NHCs vorgegeben.^[142] Ob die großen und sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl-Gruppen in *meta*-Stellung der Arylsubstituenten des NHCs **99** ebenso einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität des resultierenden Pd(NHC)-Komplexes nehmen, sollte nach der Synthese des Komplexes untersucht werden.

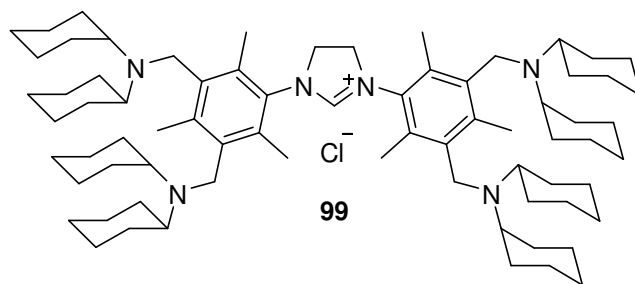
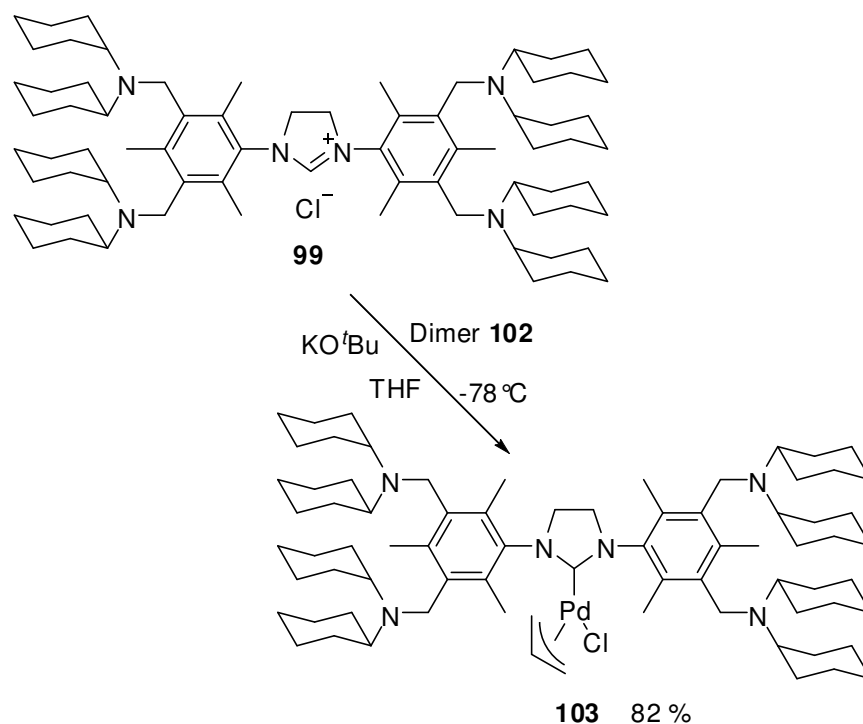


Abbildung 34 (Octacyclohexyl-NHC)

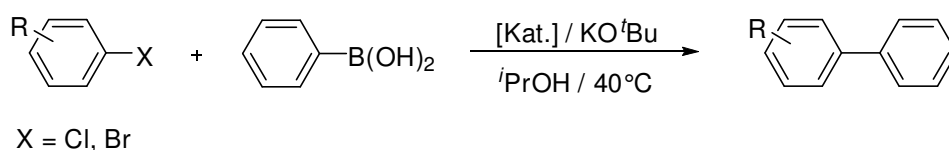
Nach Synthesevorschrift von *Nolan et al.*^[78-80] wurde das Imidazoliniumsalz **99** mit dem Dimer $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ **102** in THF bei -78°C unter Zugabe von KO^tBu zur Deprotonierung des NHCs gerührt (s. **Schema 34**). Während des langsamen Erwärmens der Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnte eine Veränderung der Farbe der Lösung von gelb über orange nach braun und schließlich schwarz beobachtet werden. Das Lösemittel wurde daraufhin im Vakuum entfernt und der graue Rückstand wieder in einer Mischung aus Pentan und DCM gelöst. Filtration über Kieselgur entfernte das während der Reaktion gebildete Palladium(0). Der Komplex Allyl-*N,N'*-bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-chloro-palladium(II) (**103**) wurde als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 82 % erhalten.



Schema 34 (Synthese des Octacyclohexyl-Pd(allyl)-Komplex)

Dieser Komplex wurde nun in einer Reihe von Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen auf seine katalytische Aktivität hin untersucht (**Tabelle 3**). Hierzu wurden Chlor- und Bromaromaten mit Phenylboronsäure bei 40°C in technischen, aber entgasten *i*Propanol mit 0.1 bzw. 1 mol% Katalysator **103** gekuppelt (s. **Schema 35**). Um den Präkatalysator **103** zu aktivieren, wurde

zur Reaktionsmischung KO^tBu gegeben. Die Umsätze an Kupplungsprodukt ließen sich mittels Gaschromatographie bestimmen.



Schema 35 (Suzuki-Miyaura Kupplung)

Die katalytische Aktivität des Komplexes **103** lag in diesen Untersuchungen bei der Kupplung des aktivierten Bromaromaten 4-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure noch in einem guten Bereich, brach allerdings bei schwierigeren Kupplungsaufgaben deutlich ein und erreichte bei der Kupplung des deaktivierten Chloraromaten 4-Chloranilin mit Phenylboronsäure nach mehrtägiger Reaktionsdauer nur noch 22 %.

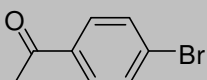
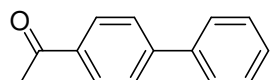
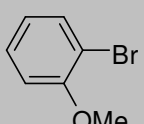
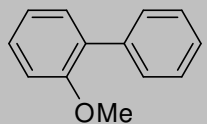
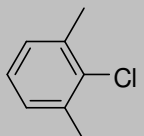
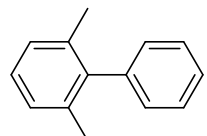
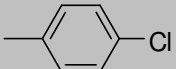
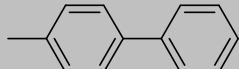
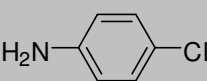
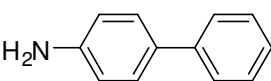
Ar-X	Produkt	[Kat.]	Zeit	Ausbeute (GC)
		1 mol% 0.1 mol%	4 h 24 h	99 % 99 %
		0.1 mol%	48 h	43 %
		0.1 mol%	5 d	95 %
		1 mol%	4 d	99 %
		1 mol%	4 d	22 %

Tabelle 3 (Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsscreen mit Komplex **102**, i Propanol, 40 °C)

Anhand dieser Kupplungsergebnisse zeigte sich, dass die katalytische Aktivität des Pd(NHC)-Systems **103** nicht an den Bereich der Aktivitäten literaturbekannter Systeme heranreicht.^[78-80] Der sterische Anspruch des Octacyclohexyl-NHC-Liganden **99** hatte also scheinbar nicht den erhofften positiven Effekt auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators **103** in der Suzuki-Miyaura Kupplung. Eine Variierung der *ortho*-Position des NHC-Arylsubstituenten von Methyl (SIMes) zu *i*Propyl (SIPr) zur Erhöhung der katalytischen Aktivität war notwendig.^[142]

Der Schwerpunkt der folgenden Arbeiten lag daher nun auf SIPr-NHC-Komplexe, um deren Vorteile in der katalytischen Aktivität bezüglich Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen ausnutzen zu können (Vergleich SIMes-SIPr s. **Abb. 35**).

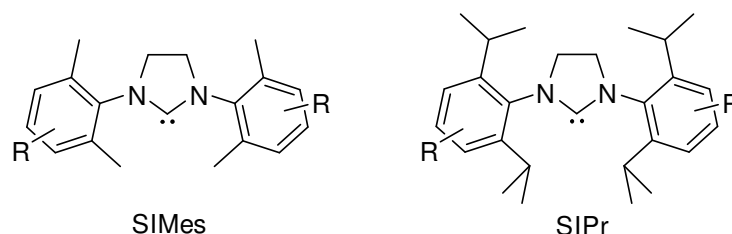


Abbildung 35 (Saturated Imidazolin-2-yliden Mesityl (SIMes) bzw. iPropyl (SIPr) Carbene)

4.3.2 Vorarbeiten: Chlormethyl-NHC als funktionalisierbarer NHC-Ligand

Retrosynthetische Überlegungen zur Synthese verschieden dekorieter NHC-Liganden führten zu dem Ziel, einen Imidazolinium-Liganden zu verwenden, welcher direkt modifizierbar ist. Dadurch wäre es möglich, aus einer einzelnen Syntheseroute für einen NHC eine Vielzahl verschieden dekorieter Liganden für Übergangsmetallkomplexe darstellen zu können. Eine gut zugängliche modifizierbare Funktion in Gegenwart der basenlabilen protonierten Carbenposition schien hierfür eine Chlormethyl-Gruppe am Arylsubstituenten des NHCs zu sein. Diese benzyliche Gruppe könnte mit einer Vielzahl an Nukleophilen zur Reaktion gebracht werden, wie beispielsweise sekundärer

Amine. Imidazoliniumsalze sind zwar basenlabile Verbindungen, bedürfen aber recht starke Basen wie Alkoholate um deprotoniert zu werden. Sekundäre Amine als Substrat zur Funktionalisierung eines Chlormethyl-NHC-Salzes sollten problemlos einsetzbar sein.

Die folgenden Arbeiten beschreiben die Synthese des Chlormethyl-Imidazoliniumsalzes *N,N'*-Bis(4-chlormethyl-2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (**104**) (s. **Abb. 36**).

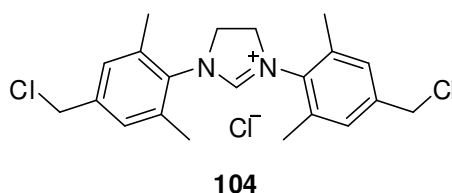
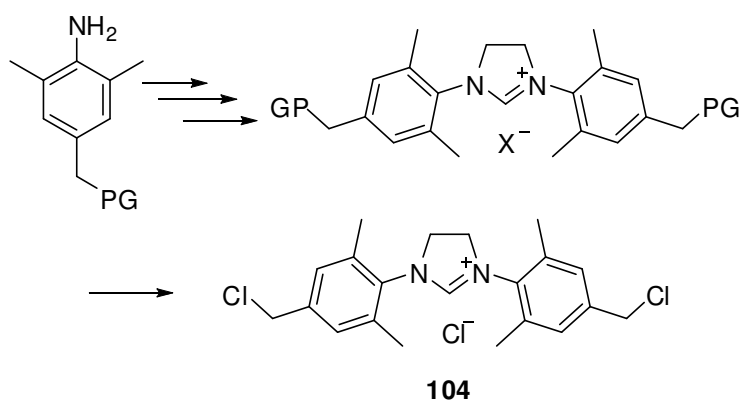


Abbildung 36 (Chlormethyl-SIMes-NHC-Salz **104**)

Eine Einfügung der Benzylchlorid-Funktion vor der Ringschlussreaktion zum Imidazoliniumsalz mit Orthoester war nicht praktikabel, da diese elektrophile Gruppe mit den Aminen im Syntheschema reagieren würde. Folglich musste bis zur Ringschlussreaktion mit einer Schutzgruppe gearbeitet werden, welche erst zum Schluss wieder entfernt werden durfte (s. **Schema 36**).

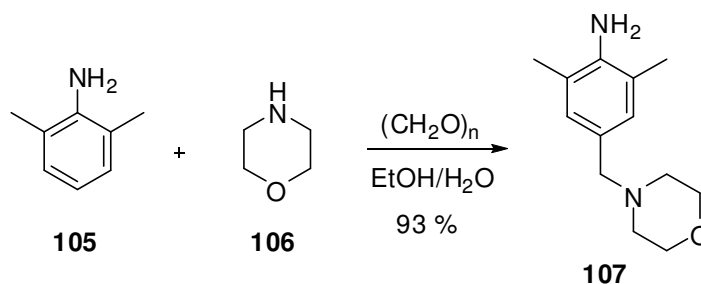


Schema 36 (Schutzgruppenstrategie zur Synthese von **104**, PG = Protecting Group)

Nach Literaturvorschrift von *Dillard et al.* und *Zhang et al.* können Morpholinomethylaryl-Systeme durch Reaktion mit Chlorameisensäureethylester in Benzylchloride umgewandelt werden.^[148] Die Idee bestand nun darin, Morpholin (**106**) als Schutzgruppe zu verwenden und so einen *para*-

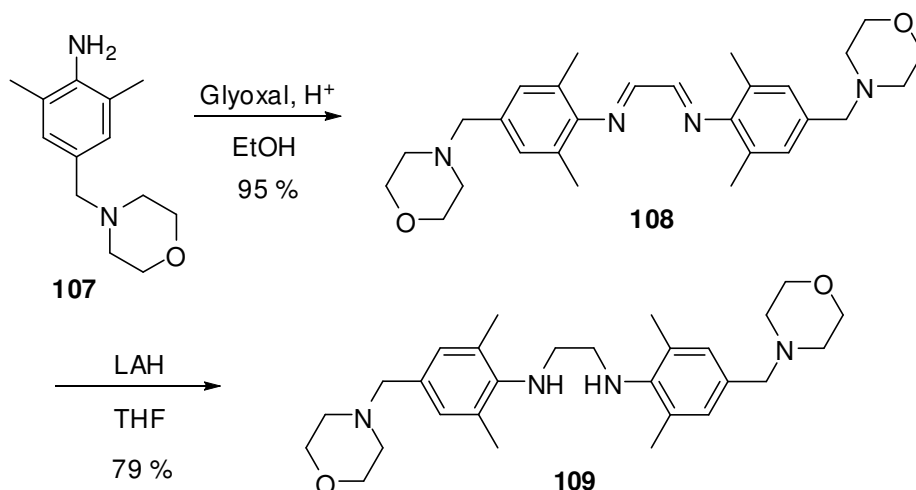
Morpholinomethyl-NHC darzustellen welcher anschließend mit Chlorameisensäureethylester zur Zielverbindung **104** umsetzbar wäre.

Als Ausgangsverbindung wurde zuerst 2,6-Dimethyl-4-morpholinomethylanilin (**107**) synthetisiert. Diese Anilin-Verbindung ließ sich nach Vorschrift von *Vijn et al.* durch eine Art Mannich-Reaktion von 2,6-Dimethylanilin (**105**) mit Morpholin (**106**) und Paraformaldehyd in Ethanol/Wasser und Extraktion mit Ethylacetat mit einer Ausbeute von 93 % isolieren.



Schema 37 (Mannich-Reaktion von Anilin **105** mit Morpholin)

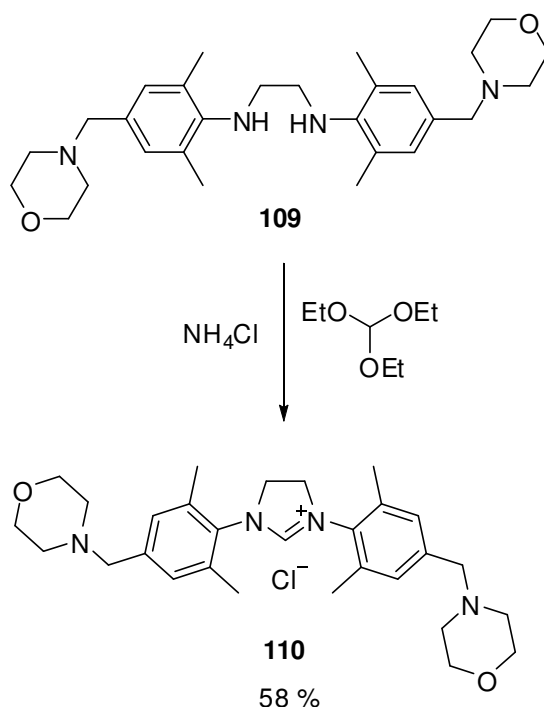
Das Anilin **107** reagierte anschließend mit wässriger Glyoxal-Lsg. unter Standardbedingungen zum Diimin **108**. Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei 95 %. Reduktion mit LAH in THF erbrachte das Diamin **109** mit einer Ausbeute von 79 % (s. **Schema 38**).



Schema 38 (Morpholinomethyl-Diamin **109** nach der Standardroute)

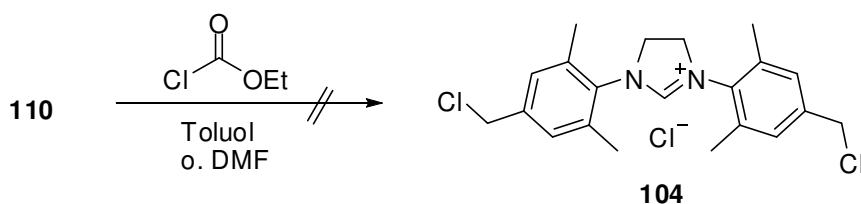
Umsatz des Diamins **109** mit Orthoester und Ammoniumchlorid bei 120 °C führte dann zum Morpholinomethyl-Imidazoliniumsalz **110** (s. **Schema 39**). Dieses konnte in Wasser gelöst mit Et₂O gewaschen und mit CHCl₃ aus der wässrigen

Phase reextrahiert werden. Die Ausbeute an *N,N'*-Bis(2,6-dimethyl-4-morpholinomethyl-phenyl)imidazoliniumchlorid (**110**) lag bei 58 %.



Schema 39 (Ringschlussreaktion zum Morpholinomethyl-NHC **110**)

Den Arbeiten von *Dillard et al.*^[148] folgend wurde versucht, das Imidazoliniumsalz **110** in Toluol zu lösen. Allerdings erwies sich die Verbindung als zu polar, so dass nur eine Suspension entstand. Die Reaktion mit Chlorameisensäureethylester fand in dieser Suspension nicht statt. Auch Verwendung von DMF als Lösungsmittel, in welchem das NHC-Salz eine gute Löslichkeit zeigte, brachte keinen Umsatz (s. **Schema 40**).

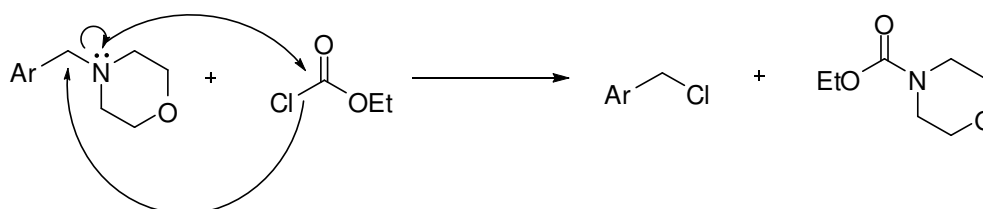


Schema 40 (Versuche zum Austausch von Morpholin gg. Chlor)

Der Mechanismus der Reaktion entspricht einem nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Morpholin-Stickstoff auf den Carbonyl-Kohlenstoff des

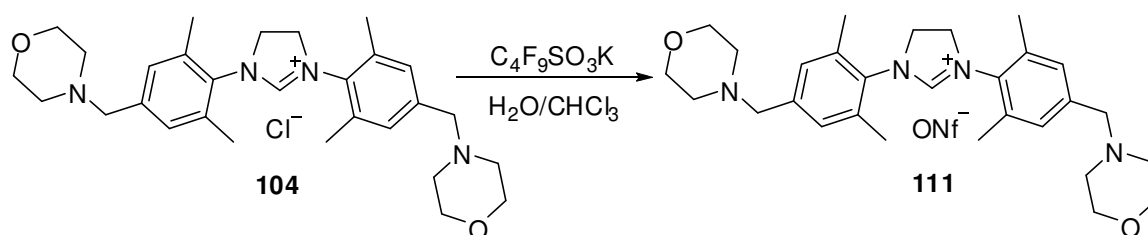
Esters. Dadurch bildet sich das Morpholino-Ethoxy-Carbamat, welches eine gute Abgangsgruppe für die Substitution mit Chlorid darstellt (s. **Schema 41**).

Die Vermutung lag nahe, dass ein unpolareres Lösungsmittel als DMF, wie bspw. Toluol für diese Reaktion nötig ist.



Schema 41 (vereinfachter Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Benzylchloriden aus Morpholinomethyl-Aryl Verbindungen und Chlorformiat)

Das Problem bei der Umsetzung von **104** mit Chlorformiat lag also in der Polarität bzw. Löslichkeit des NHC-Salzes. Abhilfe sollte hier ein Austausch des hydrophilen Chlorid-Anions gegen das lipophilere Nonafluorbutylsulfonat-Anion (Nonaflat, ONf⁻) verschaffen, da dadurch die Löslichkeit des Imidazoliniumsalzes deutlich in unpolaren Lösungsmitteln steigen müsste. Für diesen Austausch wurde das Chlorid **104** in Wasser gelöst und unter Zugabe von Kaliumnonaflat und Chloroform gerührt. Dabei ging das Imidazoliniumsalz mit Nonaflat als Gegenion in die Chloroform-Phase über (s. **Schema 42**). Trennung der Phasen und Entfernung des Lösungsmittels erbrachte das Imidazoliniumnonaflat **111** mit 85 % Ausbeute.

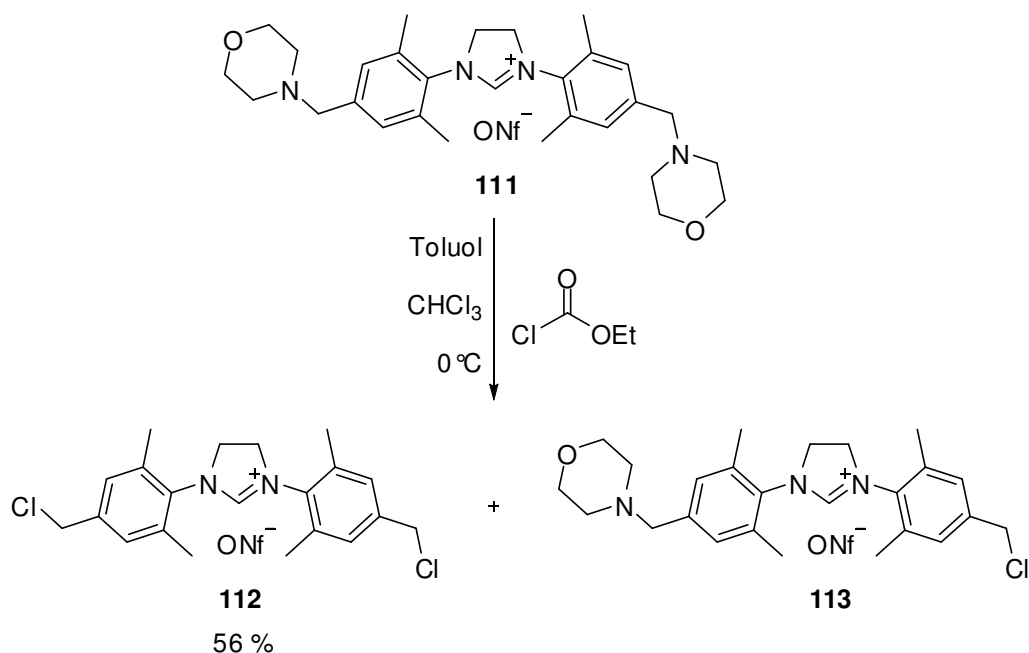


Schema 42 (Anionenaustausch mit Kaliumnonaflat)

Dieses deutlich lipophilere Imidazoliniumsalz **111** ließ sich anschließend in Toluol unter Zumischung von DCM lösen und bei 0°C tropfenweise mit dem Chlorformiat versetzen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum

zeigte das ^1H -NMR des Rohproduktes das gewünschte Produkt *N,N'*-Bis(4-chlormethyl-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium-nonafluorbutylsulfonat (**112**).

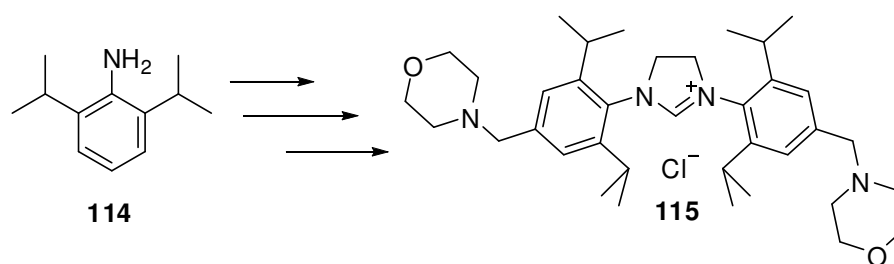
Säulenchromatographische Aufarbeitung mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ als Eluent erbrachte dann allerdings eine Mischung des gewünschten Produkts **112** und des Mono-Substituierten Nebenprodukts **113** (s. **Schema 43**). Diese beiden Substanzen ließen sich nur aufwendig chromatographisch voneinander trennen.



Schema 43 (Austausch von Morpholin durch Chlor am Nonaflat **111**)

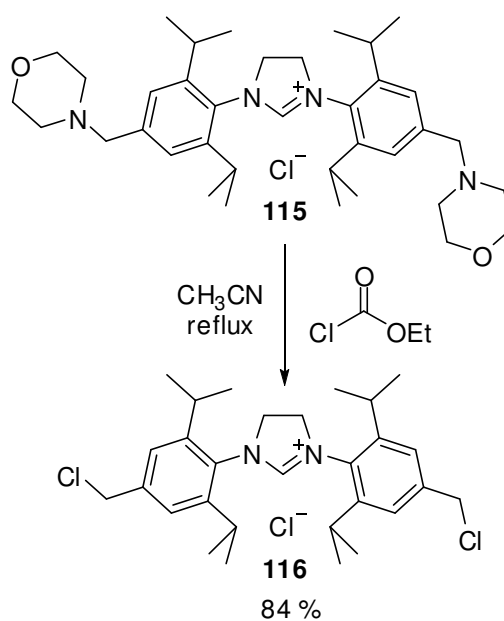
Trotzdem ließ sich das Produkt **112** in einer Ausbeute von 56 % isolieren.

Da es notwendig war das kostenintensive Kaliumnonafluorbutylsulfonat für den Austausch des Anions zu verwenden, und aufgrund der Problematik der chromatographischen Auftrennung von **112** und **113** und der schwierigen Handhabung des wachsartigen Nonaflats **112** in weiteren Reaktionen, wurde zusammen mit *V. Sashuk* (Post-Doc im Arbeitskreis) an einer Verbesserung der Syntheseroute gearbeitet. So gelang zunächst durch Verwendung von 2,6-Di-*i*-propylanilin (**114**) anstelle von 2,6-Dimethylanilin (**105**) die Synthese des analogen Morpholin-NHCs **115** (s. **Schema 44**).



Schema 44 (Morpholinomethyl NHC **115** nach V. Sashuk analog zu **Schema 38/39**)

Refluxieren des Imidazoliniumsalzes in Acetonitril bei Zugabe von Chlorformiat führte dann zum *para*-Chlormethyl funktionalisierten Imidazoliniumchlorid **116** ohne vorherigen Anionentausch (s. **Schema 45**). Zwar musste auch hier das Rohprodukt chromatographisch aufgearbeitet werden, allerdings lag die Ausbeute an *N,N'*-Bis(4-chlormethyl-2,6-diisopropylphenyl)imidazoliniumchlorid (**116**) bei 84 % und die Synthese konnte im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.^[143,150]



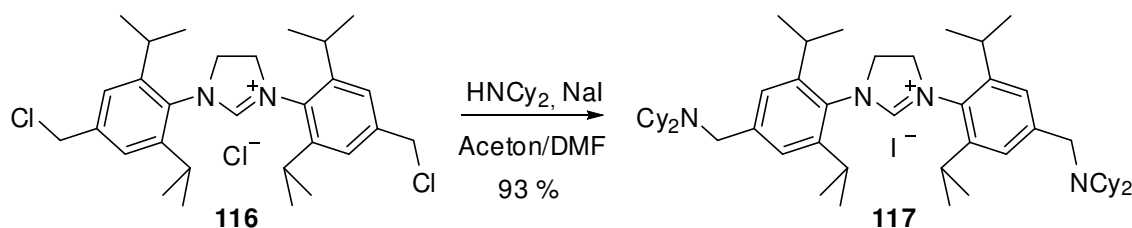
Schema 45 (Darstellung des Chlormethyl-SIPr-NHC-Salzes **116**)

4.3.3 Vergrößerte Pd(SIPr)-Komplexe mit guter Aktivität in der Suzuki-Miyaura und Buchwald-Hartwig Reaktion

Das SIPr-Imidazoliniumchlorid **116** mit modifizierbarer Chlormethyl-Funktion diene als Ausgangsverbindung zur Synthese eines NHC-Liganden mit den kombinierten Eigenschaften der Nanofiltrierbarkeit und guten katalytischen Aktivität.

Dazu wurde als Ligandvergrößerung wieder das sekundäre Amin *N,N*-Dicyclohexylamin ausgewählt. Reaktion mit diesem Amin als Reagenz und Lösungsmittel bei 40 °C brachte allerdings keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **117** mit sich. Auch Zugabe von DMF als Solvens führte zu keinem isolierbaren Produkt. Erst durch Reaktionsführung in einem Gemisch gleicher Anteile an Aceton und DMF unter Gegenwart von Natriumiodid bei 80 °C konnte das NHC-Salz **116** mit dem sekundären Amin zur Reaktion gebracht werden (s. **Schema 46**). Dabei entsprach das Reaktionsmedium Aceton und Natriumiodid Finkelstein-Bedingungen, wie sie bei der Umwandlung von Alkylchloriden zu Alkyljodiden verwendet wird. Die Bildung des Benzyljodid-NHCs *in situ* begünstigt den nukleophilen Angriff des sekundärenamins auf den benzyliischen Kohlenstoff.

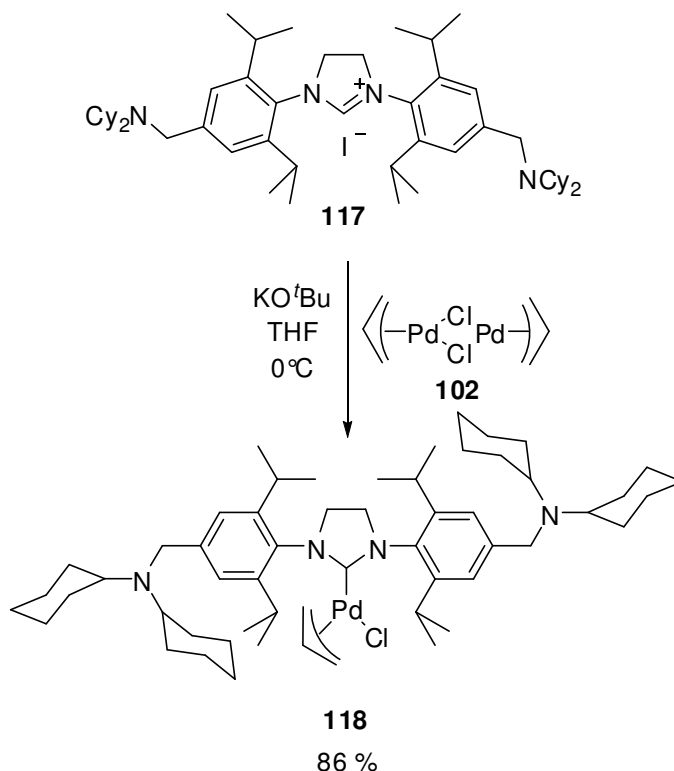
Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung mittels Extraktion mit CHCl_3 und Fällung mit Pentan führte zu *N,N'*-Bis(2,6-diisopropyl-4-(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)phenyl)imidazoliniumjodid (**117**) in einer Ausbeute von 93 %.



Schema 46 (Dekoration des Imidazoliumsalzes **116** mit *N,N*-Dicyclohexylamin)

Die Synthese des Pd(allyl)NHC-Komplexes mit dem NHC-Liganden **117** und dem Palladium-Dimer **102** entsprach den Standardbedingungen zur Synthese von solchen Komplexen, wie schon bei der Synthese des Pd(allyl)NHC-Komplexes **103** (s. **Schema 47**). Die Aufarbeitung bestand nach der Filtration über Kieselgur

aus einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Eluenten Cyclohexan/Ethylacetat. Die Ausbeute an Allyl-chloro-*N,N'*-Bis(2,6-diisopropyl-4-(*N,N*-dicyclohexylamino-methyl)phenyl)imidazolin-2-yliden-palladium (**118**) lag bei 86 %.



Schema 47 (Darstellung von DCyAM-SIPr-Pd(allyl)Cl **118**)

Der Komplex **118** konnte daraufhin bezüglich seiner Aktivität in der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung untersucht werden. Dazu wurden verschieden Chlor- und Bromaromaten in *i*PrOH unter Anwesenheit von KO^tBu als Base mit Phenylboronsäure, teils auch mit anderen Boronsäuren, mit 0.1 – 0.5 mol% Komplex **118** bei 40°C gekuppelt. Die Ausbeuten der Reaktionen konnten mittels Gaschromatographie bestimmt werden (**Tabelle 4**).

Die Aktivität von **118** war in den Kupplungsversuchen mit Phenylboronsäure und aktivierten Chlor- und Bromaromaten in einem guten Bereich, brach aber bei den Kupplungsversuchen von Naphthyl- und Tolyboronsäure mit Chloraromaten deutlich ein.

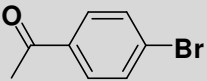
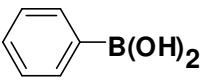
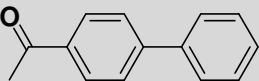
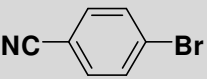
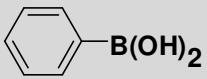
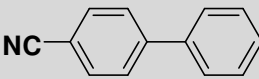
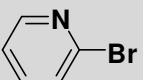
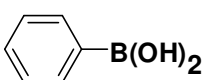
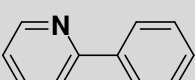
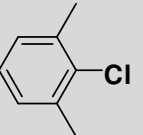
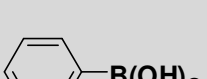
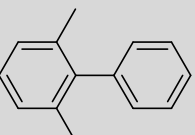
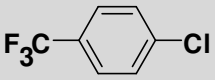
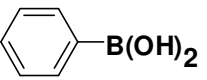
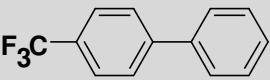
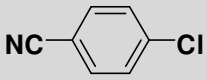
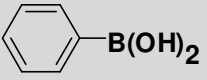
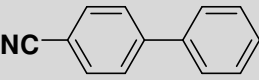
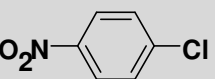
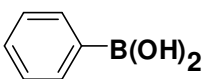
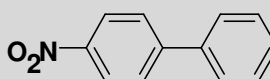
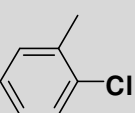
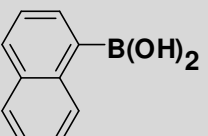
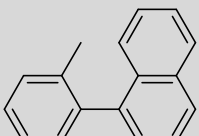
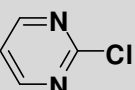
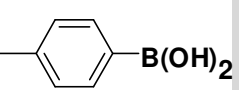
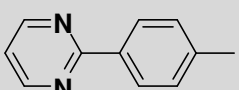
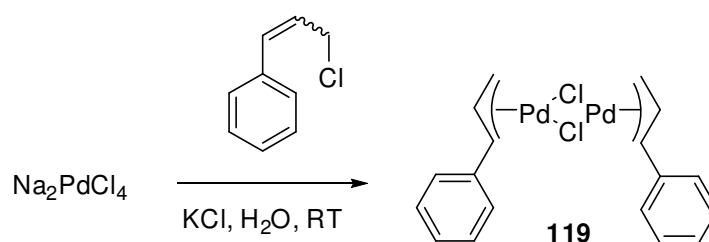
Ar-X	Ar-B(OH) ₂	Produkt	[Kat.]	t	Umsatz (GC)
			0.1 mol%	4 h	99 %
			0.1 mol%	4 h	90 %
			0.5 mol%	4 h	88 %
			0.1 mol%	24 h	98 %
			0.1 mol%	24 h	82 %
			0.1 mol%	24 h	78 %
			0.1 mol%	4 h	81 %
			0.5 mol%	4 h	59 %
			0.5 mol%	4 h	65 %

Tabelle 4 (Suzuki-Miyaura Screen von **118**, ¹PrOH, 40 °C)

Eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivität sollte ein Austausch des Allyl-Coliganden mit Cinnamyl bringen. Nach Untersuchungen von *Nolan et al.* haben Pd(cinnamyl)NHC-Komplexe eine höhere Aktivität als die entsprechenden Allyl-Derivate in Suzuki-Miyaura und Buchwald-Hartwig Reaktionen.^[81] Aus diesem

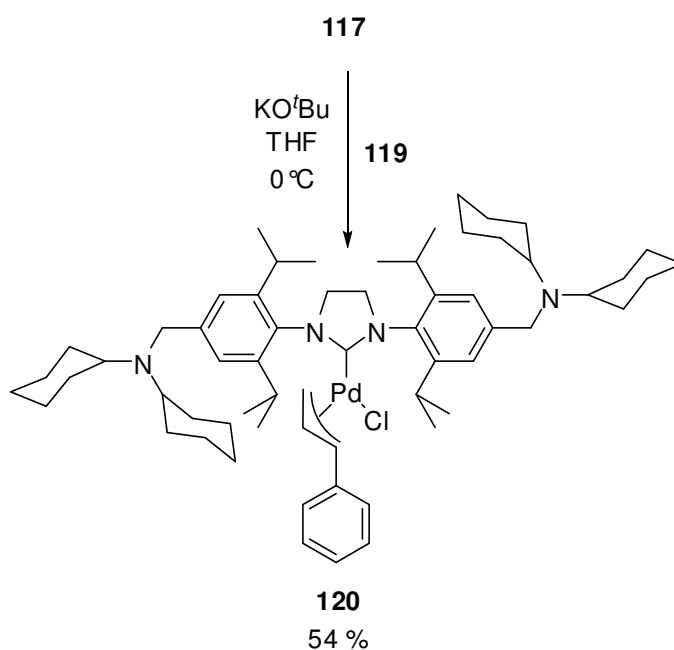
Grund sollte nun anstelle des Allyl-Coliganden im Katalysator **118** ein Cinnamyl-Coligand verwendet werden.

Um dies zu erreichen mußte das SIPr-NHC-Iodid **117** nach Deprotonierung mit KO^tBu anstelle des Dimers **103** mit entsprechend $[\text{Pd}(\text{cinnamyl})\text{Cl}]_2$ -Dimer **119** zur Reaktion gebracht werden. Dieses Dimer **119** konnte durch Reaktion von Na_2PdCl_4 mit Cinnamylchlorid und Kaliumchlorid in entgastem Wasser synthetisiert und durch einfache Extraktion mit CHCl_3 isoliert werden (s. **Schema 48**).^[81]



Schema 48 (Cinnamyl-PdCl-Dimer nach *Nolan*)^[81]

Nach entsprechender Reaktionsführung wie zur Darstellung des Pd-Komplexes **118** (**Schema 47**) und Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat konnte der Komplex Chloro-cinnamyl-*N,N'*-Bis(2,6-diisopropyl-4-(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)phenyl)imidazolin-2-yliden-palladium(II) (**120**) als oranges Pulver in einer Ausbeute von 54 % isoliert werden (s. **Schema 49**).



Schema 49 (Darstellung von DCyAM-SIPr-Pd(cinnamyl)Cl **120**)

Die Aktivität des Cinnamyl-Pd(NHC) – Komplex **120** wurde daraufhin in der Suzuki-Miyaura Kupplung verschiedener Arylhalogenide und Arylboronsäuren evaluiert (**Tabelle 5**).

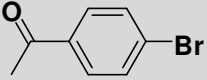
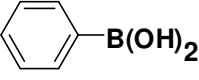
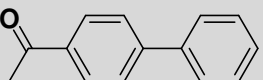
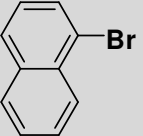
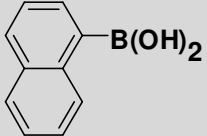
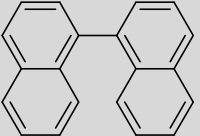
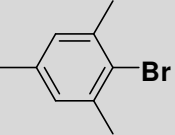
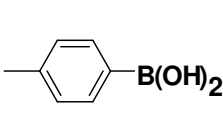
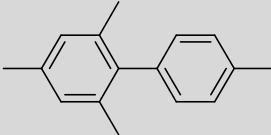
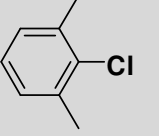
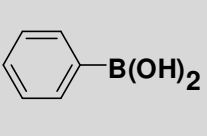
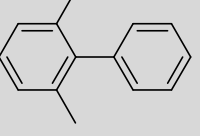
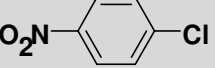
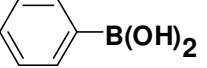
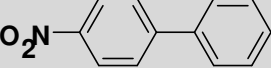
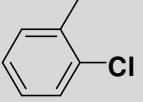
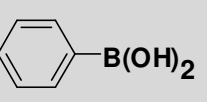
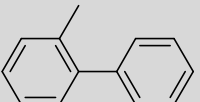
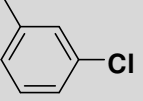
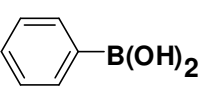
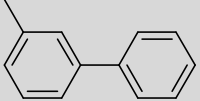
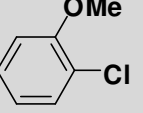
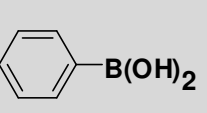
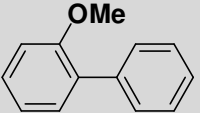
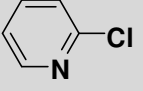
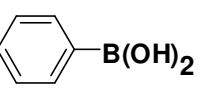
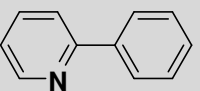
Ar-X	Ar-B(OH) ₂	Produkt	[Kat.]	t	Umsatz (GC)
			0.05 mol%	12 h	99 %
			0.1 mol%	1 h	99 %
			0.1 mol%	24 h	99 %
			0.1 mol%	24 h	86 %
			0.1 mol%	24 h	97 %
			0.1 mol%	24 h	99 %
			0.1 mol%	24 h	82 %
			0.5 mol%	24 h	99 %
			0.1 mol%	24 h	99 %

Tabelle 5 (Suzuki-Miyaura Screen von **120**, ⁱPrOH, 40 °C)

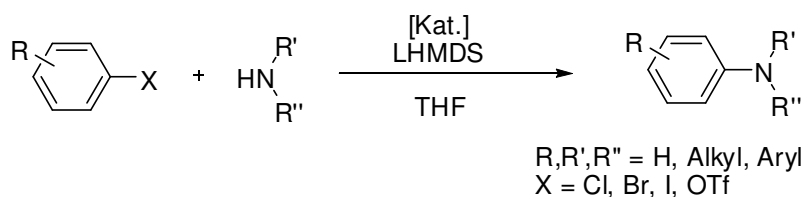
Es zeigte sich eine deutliche Aktivitätssteigerung des Katalysators **120** gegenüber dem Komplex **118**. Selbst anspruchsvolle Chloraromaten wie 2,6-Dimethyl-chlorbenzol oder 2-Methoxy-chlorbenzol erreichten in der Kupplung mit Phenylboronsäure in *i*PrOH als Lösungsmittel bei 40 °C trotz geringer Katalysatorkonzentration noch sehr gute Umsätze.

Die nächsten Arbeiten galten der katalytischen Leistungsfähigkeit des DCyAM-SIPr-Pd(cinnamyl)-Komplexes **120** in der Buchwald-Hartwig Aminierung.

Die normalerweise angewandten Reaktionsbedingungen für diese Kupplungsreaktion mit Pd(NHC)-Komplexen bestehen aus dem Einsatz von KO^tBu als Base zur Aktivierung des Katalysators, DME als Lösungsmittel und 1 mol% an Komplex.^[81] Diesen Bedingungen entsprechend wurde Komplex **120** in drei Aminierungsreaktionen getestet.

In der Aminierung von 4-Brombenzonitril mit *N,N*-Dicyclohexylamin zu *N,N*-Dicyclohexyl-4-cyanoanilin und ebenso bei der Kupplung von 2,6-Dimethyl-chlorbenzol mit 2,6-Diisopropylanilin zu *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2,6-diisopropylanilin bei 40 °C erreichte der Katalysator **120** jeweils einen Umsatz von 80 %. In der Aminierung des aromatischen Heterocyclus 3-Chlorpyridin mit Morpholin zu 3-Morpholino-pyridin bei 40 °C sank dessen Aktivität auf nur noch 51 % (s. **Tabelle 6**).

Caddick et al. publizierte 2008 seine Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Lösungsmittel und Base auf die Aktivität eines Standard-Pd(NHC)-Komplexes in der Buchwald-Hartwig Aminierung.^[82] Hier zeigte sich, dass die Kombination von THF als Lösungsmittel und Lithiumhexamethyldisilazid als Base eine deutlich höhere Aktivität des katalytischen Systems erbringt. Aus diesem Grund wurden die drei Aminierungen diesmal mit THF als Lösungsmittel und einer Maßlösung aus frisch dargestellten LHMDs in THF als Base wiederholt (s. **Schema 50**).



Schema 50 (Schematische Darstellung der Buchwald-Hartwig Aminierung)

Der Komplex **120** erreichte unter diesen Bedingungen Umsätze von 98 % für *N,N*-Dicyclohexyl-4-cyanoanilin, 89 % für *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2,6-diisopropylanilin und 99 % für die Bildung von 3-Morpholino-pyridin (s. **Tabelle 6**).

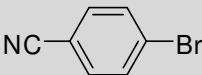
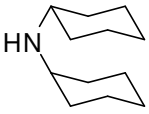
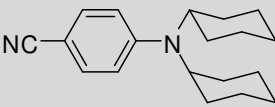
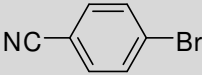
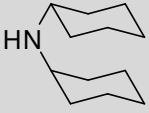
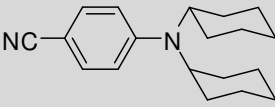
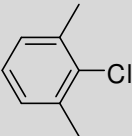
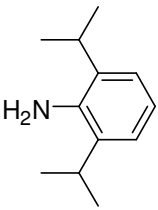
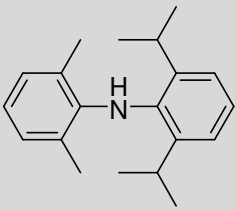
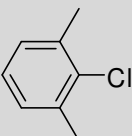
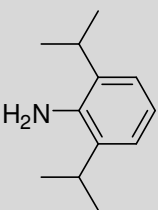
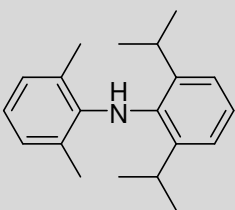
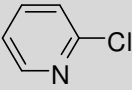
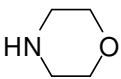
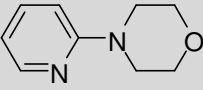
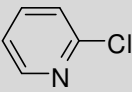
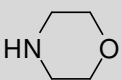
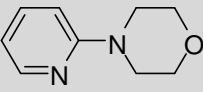
Ar-X	Amin	Produkt	t	Base/Lösem.	Umsatz (GC)
			4 h	KO ^t Bu DME	80 %
			1 h	LHMDS THF	98 %
			24 h	KO ^t Bu DME	80 %
			24 h	LHMDS THF	89 %
			24 h	KO ^t Bu DME	51 %
			4 h	LHMDS THF	99 %

Tabelle 6 (Buchwald-Hartwig Aminierung mit 1mol% Katalysator **120**, 40 °C)

Damit zeigte der Komplex Chloro-cinnamyl-*N,N'*-Bis(2,6-diisopropyl-4-(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)phenyl)imidazolin-2-yliden-palladium(II) (**120**) auch in der Buchwald-Hartwig Aminierung eine gute und mit Literaturdaten^[81,82] vergleichbare Leistungsfähigkeit.

Bezüglich seiner katalytischen Aktivität erschien somit der DCyAM-SIPr-Pd(cinnamyl)-Komplex **120** als geeignet für die Kombination aus Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung bzw. Buchwald-Hartwig Aminierung und organophiler

Nanofiltration, allerdings wurde zuerst der Allyl-Komplex **118** für diese Experimente verwendet. Die Rückhaltung an der Membran sollte für beide System identisch sein, da die aktive Katalysatorspezies, und damit die zu filtrierende Komponente, in beiden Fällen dieselbe ist, solange sämtlicher Komplex durch die Base zur Pd^0 -Spezies reduziert wird.

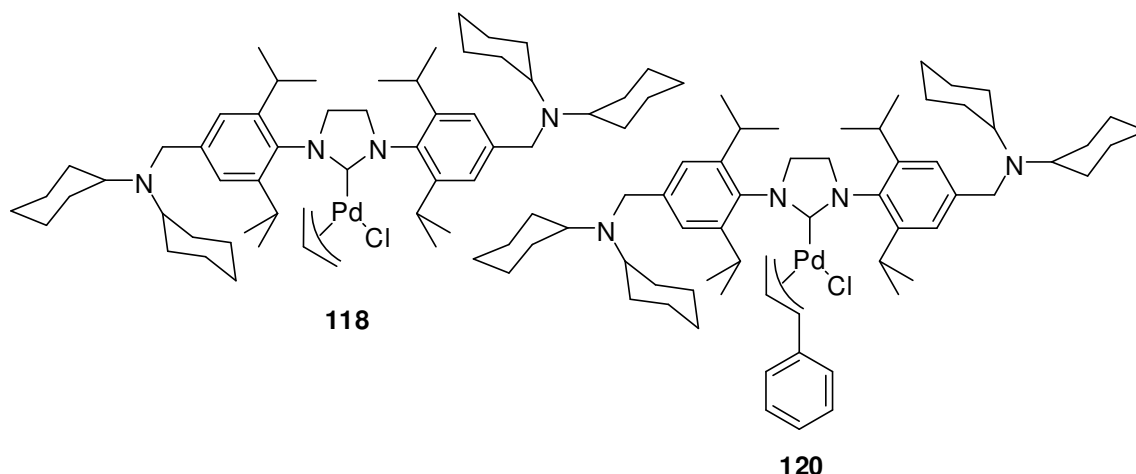
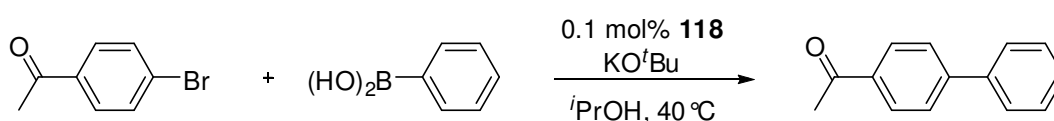


Abbildung 37 (Pd(NHC)-Komplexe für die organophile Nanofiltration)

4.3.4 Organophile Nanofiltration der Reaktionslösungen der Suzuki-Miyaura und Buchwald-Hartwig Reaktionen

In den folgenden Experimenten zur Anwendung der organophilen Nanofiltration in der Aufbereitung der Reaktionslösungen aus Suzuki-Miyura Kreuzkupplungen und Buchwald-Hartwig Aminierungen kam die gleiche Filtrationsapparatur zum Einsatz, die schon in den Versuchen zur Olefinmetathese beschrieben wurde (**Abschnitt 4.2**). Im ersten Versuch wurden in einem entsprechend dimensionierten Ansatz (250 mL $i\text{PrOH}$, jeweils 10 mmol Substrat) 4-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure bei 40 °C gekuppelt (s. **Schema 52**). Als Katalysator diente 0.1 mol% des Komplexes **118**.



Schema 52 (Suzuki-Miyaura Kupplung vor der Nanofiltration, 0.1 mol% **118**)

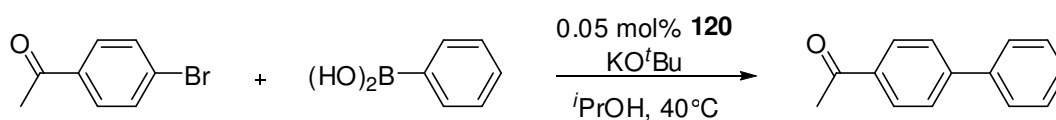
Die durch die Salzbildung stark trübe Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen an der PDMS-Membran (GKSS 05/069) mit 5 bar Transmembrandruck nanofiltriert. Der Fluss in diesem Experiment lag bei nur 0.3 mL/min und damit um den Faktor 5 niedriger als bei Toluol als Lösungsmittel. Der Grund hierfür lag in der geringeren Quellung der Membran im Alkohol als in Toluol.

Nachdem das Produkt aus dem Permeat isoliert werden konnte, wurde dieses mittels ICP-OES Analyse auf seinen Palladiumgehalt hin untersucht. Es fanden sich 326 ppm Palladium bei einer theoretischen Maximalkonzentration von 542 ppm. Der gefundene Wert entsprach einer Retention des Komplexes **118** bzw. dessen aktiven Pd^0 -NHC Systems von nur 40 %. Als Grund für diese schlechte Retention des Komplexes (Molmasse: 960 g/mol) wurde angenommen, dass die beträchtliche Salzfracht der Reaktionslösung die Membran oberflächlich zerstörte und so deren Rückhaltungsfähigkeit erniedrigte.

Um in einer Wiederholung des Versuches diesen Einfluss zu untersuchen, wurde die Reaktionslösung vor dem Einfüllen in die Filtrationszelle mittels eines Papierfilters von der Salzfracht befreit. Die nunmehr klare Lösung konnte wieder bei 5 bar Transmembrandruck und einem Fluss von 0.25 mL/min nanofiltriert werden. Der in der ICP-OES Analyse gefundene Palladiumgehalt des isolierten Kupplungsprodukts lag diesmal bei nur 15 ppm, entsprechend einer Retention von 97 % an der PDMS-Membran.

So zeigte die Entfernung der Salze aus der Reaktionslösung vor der organophilen Nanofiltration den gewünschten Effekt der Verbesserung des Retentionswertes um mehr als den Faktor 20 gegenüber der unbehandelten Reaktionslösung.

Als nächstes kam der Komplex **120** in derselben Kupplungsreaktion zum Einsatz (s. **Schema 53**). Aufgrund der höheren katalytischen Aktivität von **120** gegenüber dem zuvor verwendeten Komplex **118** wurde dieser Katalysator mit nur 0.05 mol% Beladung eingesetzt. Dadurch konnte die theoretische Maximalbeladung an Palladium im Produkt von zuvor 519 ppm auf 261 ppm reduziert werden. Die weiteren Randbedingungen der Suzuki-Kupplung entsprachen dem vorherigen Versuch.



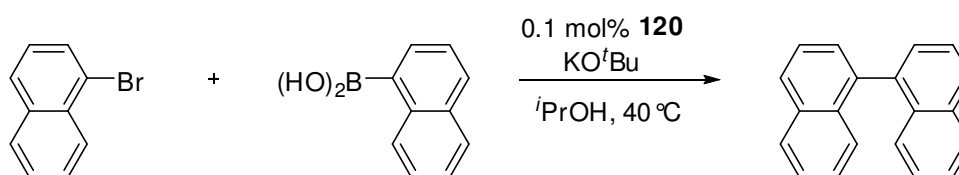
Schema 53 (Suzuki-Miyaura Kupplung vor der Nanofiltration, 0.05 mol% **120**)

Diesmal fanden sich in der ICP-OES Analyse nur noch 8 ppm an Palladium im isolierten Produkt aus dem Permeat. Dieser Wert entsprach wieder einer Retention von 97 % an der PDMS-Membran.

Durch die identische Retention an der Membran in beiden Experimenten (**Schemata 43** und **44**, **Tabelle 7**) konnte bewiesen werden, dass tatsächlich der gesamte Komplex an der Membran zurückgehalten wird und der Gehalt an Palladium im isolierten Produkt nicht durch Zersetzungsprodukte des Katalysators hervorgerufen wird. Ansonsten wäre die Retention bei der Filtration des Komplexes mit halber Beladung (**120**, 0.05 mol%) im Vergleich mit dem vorherigen Experiment (**118**, 0.1 mol%) niedriger ausgefallen.

Um eine noch höhere Retention zu erreichen, wurde eine doppelte Nanofiltration durchgeführt. Die Idee bestand darin, das Permeat in die gereinigte Filtrationszelle, mit frischer Membran, zurückzufüllen und einer zweiten organophilen Nanofiltrationsprozedur zu unterziehen.

Als Katalysator wurde der Cinnamyl-Komplex **120** mit einer Konzentration von 0.1 mol% verwendet. Die ausgewählte Kupplungsreaktion bestand aus der Reaktion von 1-Bromnaphthalen mit 1-Naphthylboronsäure zu 1,1'-Binaphthalen (s. **Schema 54**).



Schema 54 (Suzuki Kupplung vor der doppelten Nanofiltration, 0.1 mol% **120**)

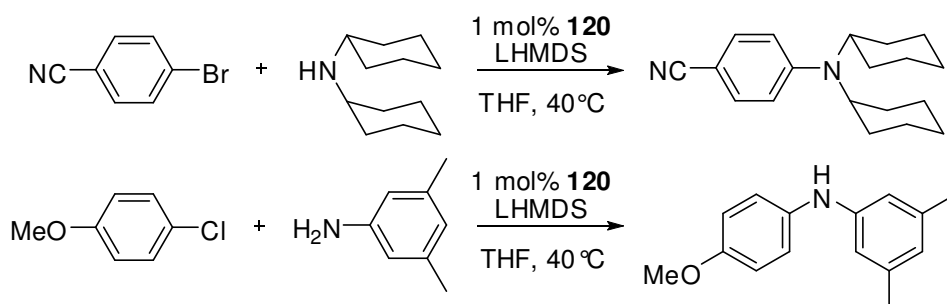
Bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen zu den vorherigen Versuchen konnte ein Umsatz von 99 % erzielt werden.

Das Permeat der zweiten Nanofiltration wurde im Vakuum eingeeengt, das Produkt isoliert und der ICP-OES Analyse unterworfen. Es fand sich kein Palladium im Produkt. Dabei lag die Nachweisgrenze der Analysemethode bei 5 ppm aufgrund der geringen untersuchten Substanzmenge (277 mg). Im

Vergleich mit der maximalen theoretischen Menge von 444 ppm Palladium entspricht dies einer Rückhaltung von mehr als 98.9 % an der PDMS-Membran.

Es zeigte sich also anhand der doppelten Nanofiltration, dass durch eine mehrstufige Filtrationsprozedur der Gehalt an Schwermetall im Produkt in den einstelligen ppm-Bereich, bzw. sogar noch tiefer, gesenkt werden kann. Bei einer Retention von 97 % in den Experimenten mit einfacher Nanofiltration, entspräche dieser Rückhalt in der doppelten Filtration einem Wert von mehr als 99.9 %.

In der Buchwald-Hartwig Aminierung wurden zwei Kupplungsreaktionen durchgeführt. Es handelte sich hierbei um die Aminierung von 4-Brombenzonitril mit *N,N*-Dicyclohexylamin zu *N,N*-Dicyclohexyl-4-cyanoanilin und die Aminierung von 4-Chloranisol mit 3,5-Dimethylanilin zu *N*-(4-Methoxyphenyl)-3,5-dimethylanilin (s. **Schema 55**). Die Reaktionsbedingungen entsprachen den modifizierten und leistungsfähigen Bedingungen von *Caddick et al.*^[82] mit THF als Lösungsmittel und LHMDS als Base. Es kamen jeweils 1 mol% an Katalysator **120** zur Anwendung, dies entspricht recht hohen theoretischen Maximalwerten von 3769 ppm bzw. 4682 ppm für den Palladiumgehalt im Produkt. Aufgrund dieser hohen Katalysatorkonzentration wurde von vorneherein eine doppelte Nanofiltrationen durchgeführt. Dies bedeutete, daß das Permeat der ersten Nanofiltration in die gereinigte Filtrationszelle zurückgeführt werden und an einer frischen Membran einer zweiten Filtrationsprozedur unterzogen werden muß.



Schema 55 (Aminierungen in Kombination mit organophiler Nanofiltration)

Die Umsätze der Aminierungen lagen mit 97 % für *N,N*-Dicyclohexyl-4-cyanoanilin und 86 % für *N*-(4-Methoxyphenyl)-3,5-dimethylanilin in guten Bereichen.

Der Fluss des Lösungsmittels THF an der PDMS-Membran (GKSS 05/069) erreichte einen Wert von 2.5 mL/min und lag damit noch über dem Wert für Toluol in der Olefinmetathese. Der angelegte Transmembrandruck betrug 5 bar

(Argon). Nach beiden doppelten Nanofiltrationen wurden die jeweiligen Produkte durch Entfernung des Lösungsmittel THF isoliert und anschließend bezüglich ihres Pd-Gehalts analysiert.

ICP-OES Analyse ergab Palladiumwerte von 3.5 ppm bzw. 25 ppm für die beiden Produkte. Im Vergleich mit den theoretischen Maximalwerten für den Pd-Gehalt ließen sich so die Retentionswerte zu 99.9 % in der ersten Aminierung-Filtrationsprozedur und 99.5 % in der zweiten Prozedur berechnen (**Tabelle 7**).

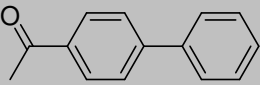
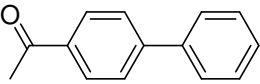
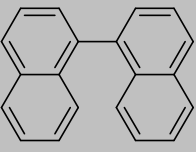
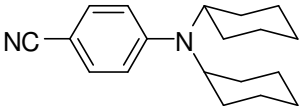
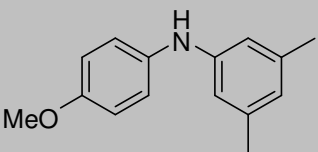
[Kat.] max. Pd	Produkt Umsatz	Retention	ICP-OES Pd
118 0.1 mol% 519 ppm	 99 %	97 %	15 ppm
120 0.05 mol% 261 ppm	 99 %	97 %	8 ppm
120 0.1 mol% 444 ppm	 99 %	> 98.9 %	< 5 ppm
120 1 mol% 3769 ppm	 97 %	99.9 %	3.5 ppm
120 1 mol% 4682 ppm	 86 %	99.5 %	25 ppm

Tabelle 7 (Ergebnisse der organophilen Nanofiltration von Kupplungsprodukten der Suzuki-Miyaura und Buchwald-Hartwig Aminierung, Katalysatoren **118** bzw. **120**, PDMS-Membran 05/069 GKSS, THF, LHMDS, 40 °C)

Der Katalysator **120** zeigte also auch in der Kombination aus Buchwald-Hartwig Aminierung und organophiler Nanofiltration an der projekteigenen Membran (GKSS 05/069) gute katalytische Eigenschaften mit hervorragender Retention.

Zwar lassen sich diese Varianten der homogenen Katalyse nicht mit einer kontinuierlichen Nanofiltrationsprozedur verbinden, da stets vor Kontakt mit der Membran die Salzfracht entfernt werden muss, dennoch bestätigen die Ergebnisse der diskontinuierlichen Anwendung die Leistungsfähigkeit dieses Trennverfahrens.

Das Clormethyl-funktionalisierte Imidazoliniumsalz **116** lässt sich zusätzlich auch mit größeren sekundären Aminen als *N,N*-Dicyclohexylamin dekorieren. So lassen sich über die hier entwickelte Syntheseroute beliebig vergrößerte Liganden und Katalysatoren darstellen, und so an verschiedenen Membranen mit unterschiedlichen MWCO-Werten einsetzen.

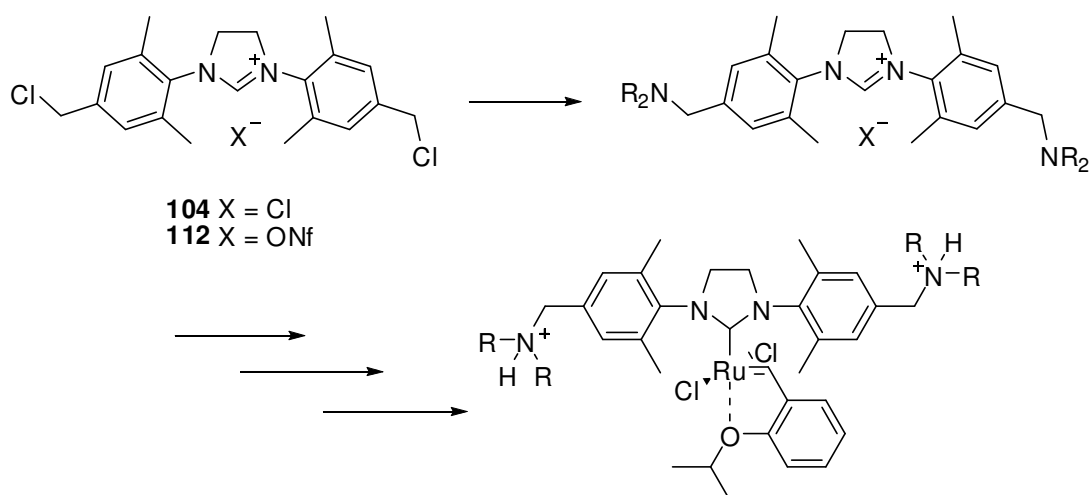
4.4 Nebenaktivität: Olefinmetathese in Wasser als Lösungsmittel

Die im Zuge der synthetischen Arbeiten für modifizierte *N*-heterocyclische Carbenliganden entstandenen Grubbs-Hoveyda Komplexe mit Aminfunktionen im NHC-Liganden ergaben zusätzlich zu ihren Retentionseigenschaften in der organophilen Nanofiltration auch die Möglichkeit protoniert und damit hydrophil zu werden. Forschungsansatz zur Darstellung und Verwendung von hydrophilen Grubbs-Typ Komplexen zur Olefinmetathese in Wasser gibt es bereits seit Ende der 90er Jahre. Aufgrund seiner Stabilität gegenüber protischen Lösungsmitteln eignet sich die Katalysatorklasse der Grubbs Systeme, insbesondere die Grubbs-Hoveyda Komplexe, prinzipiell auch für die Verwendung in wässrigen Systemen. Dies gehört heute zu den verstärkten Forschungsbereichen der homogenen Katalyse, da gerade Wasser als kostengünstiges und absolut ungiftiges Lösungsmittel das Konzept der Nachhaltigkeit unterstreicht.^[88,151-161]

In diesem Abschnitt der Arbeit wird auf die Synthese dieser Komplexe und deren Aktivität in der Metathese in Wasser eingegangen.

4.4.1 Doppelter protonierter wasserlöslicher Grubbs-Hoveyda Komplex

Die Funktionalisierung des Chlormethyl-Imidazolinium-nonaflats **112** bzw. -chlorids **104** mit sekundären Aminen eröffnete die Möglichkeit, mit diesem Liganden protonierbare Grubbs-Hoveyda Komplexe darzustellen (s. **Schema 56**). Die ersten Rutheniumkomplexe mit quaternären Aminen als hydrophile Phasenmarkierung publizierte *Grubbs et al.* bereits im Jahr 1998.^[151] Hier modifizierte er seinen Grubbs I Komplex indem er anstelle der Tricyclohexylphosphin-Liganden Dicyclohexyl-(*N,N*-dimethylpiperidiny)phosphin - Liganden verwendete (s. **Abb. 52**).



Schema 56 (schematische Synthese eines protonierten wasserlöslichen Grubbs-Hoveyda Komplex)

Durch diese Ammoniumfunktionen induzierte er eine ausreichende Hydrophilität für die Verwendung von Wasser und Methanol als Lösungsmittel in der Olefinmetathese. Dieser Katalysator benötigte allerdings sehr hohe Beladungen von 5 – 10 mol% für akzeptable Umsätze in der Ringschlussmetathese und seine Leistungsfähigkeit brach in reinem Wasser deutlich ein. Desweiteren zersetzte sich sein Komplex in Gegenwart von Luft durch Oxidation des Phosphinliganden. Wenige Jahre nach diesen ersten Arbeiten bezüglich wasserlöslicher Grubbs-Typ Katalysatoren veröffentlichte *Blechert et al.* und *Weberskirch et al.* modifizierte Grubbs-Hoveyda Komplexe (s. **Abb. 38**).

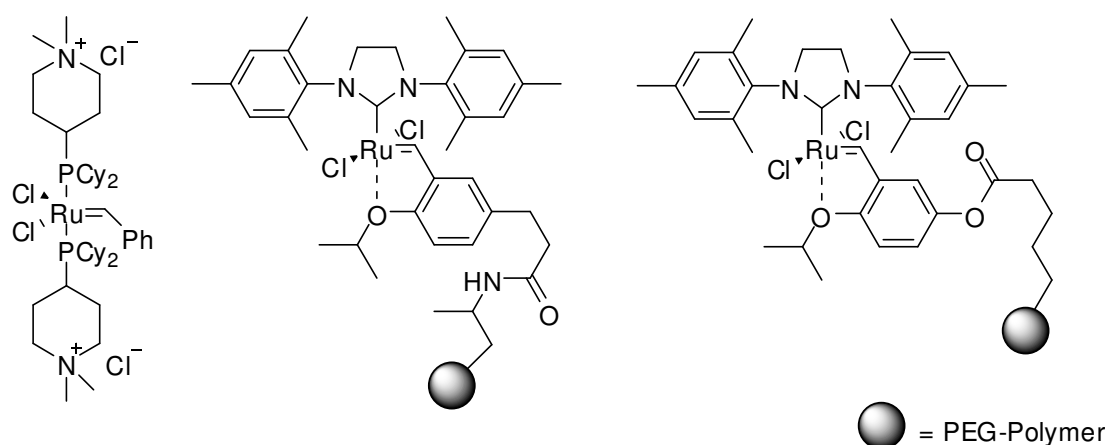


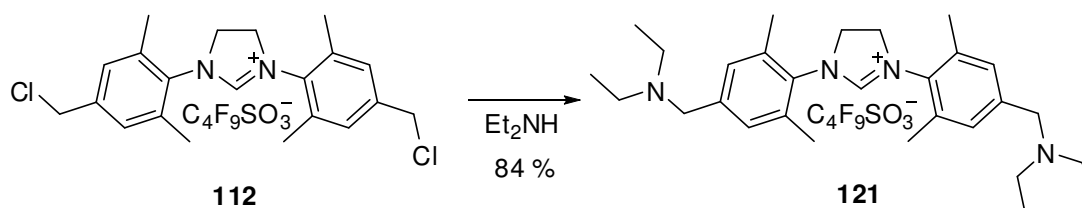
Abbildung 38 (Wasserlösliche Ru-Katalysatoren nach *Grubbs*, *Blechert*, *Weberskirch*)

Hier sollte durch die erhöhte Stabilität des Hoveyda-Systems ein aktiverer und stabilerer Katalysator resultieren, im Vergleich zum Komplex *Grubbs*.^[52,152] Die hydrophile Phasenmarkierung bestand aus der Anbindung des Benzyliden-Liganden an ein wasserlösliches Polyethylenglykol-Polymer.

Zwar zeigten diese Systeme eine verbesserte Stabilität gegenüber dem modifizierten Grubbs I Komplex von *Grubbs et al.* 1998, allerdings benötigten auch diese Systeme recht hohe Katalysatorbeladungen und erreichten in reinem Wasser eher niedrige Umsätze.

Um das Chlormethyl-Imidazoliniumsalz **112** bzw. **104** mit einer protonierbaren Gruppe zu versehen, wurde das sekundäre Amin HNEt₂ ausgewählt. Dieses Amin zeigt zum einen im protonierten Zustand nur eine geringe Lipophilität und zum anderen kann überschüssiges Amin nach der Synthese des Liganden aufgrund dessen Flüchtigkeit leicht wieder entfernt werden.

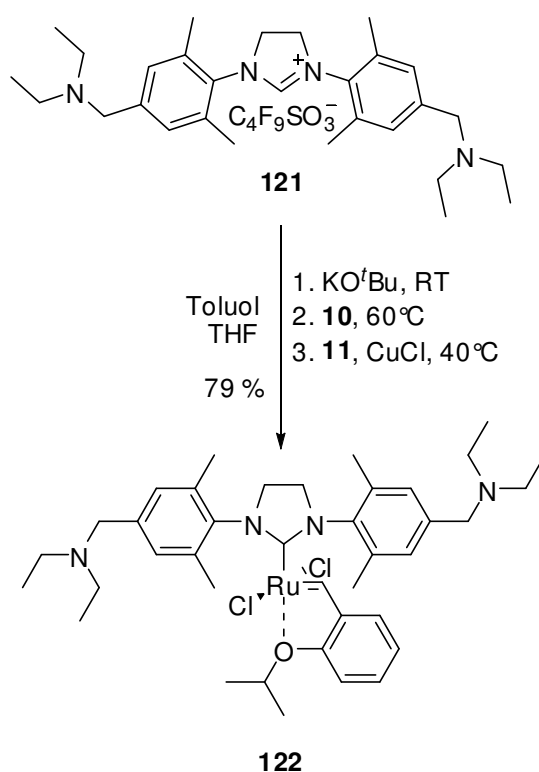
Zur Darstellung des NHC-Liganden *N,N*-Bis(4-diethylaminomethyl)-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium-nonaflat (**121**) wurde der Präkursor **112** bei RT in Diethylamin als Reagenz und Lösungsmittel gerührt (s. **Schema 57**). Entfernung des überständigen Diethylamin im Vakuum und waschen des Rückstands mit Wasser gegen CHCl₃, erbrachten dann das NHC-Salz **121** in einer Ausbeute von 84 %.



Schema 57 (Reaktion des Präkursor-NHC **112** mit Diethylamin)

Aus diesem Imidazolinium-nonaflat **121** konnte dann unter Schlenkbedingungen, in Toluol/THF gelöst und mit KO^tBu als Base, das freie Carben generiert werden. Zugabe von Grubbs I Komplex **10** und Rühren bei 60°C erbrachten nach DC-Analyse vollständige Umsetzung zum entsprechenden Grubbs II Komplex. Auf Isolierung dieses Komplexes wurde verzichtet. Stattdessen ließ sich nach Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 40°C und Zugabe des Styrols **11** und Cu(I)Cl dieser Komplex weiter zum Hoveyda-System umsetzen (s. **Schema 58**).

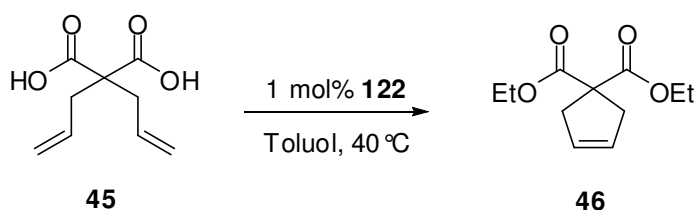
Durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Chromatographie des Rückstands an Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel (2 % Triethylamin-Zugabe) konnte der Grubbs-Hoveyda Komplex *N,N'*-Bis(4-diethylamino-methyl)-2,6-dimethylphenylimidazolin-2-yliden-dichloro-(2-*i*-propoxy-benzyliden)-ruthenium(II) (**122**) als dunkelgrünes Pulver mit einer Ausbeute von 79 % isoliert werden.



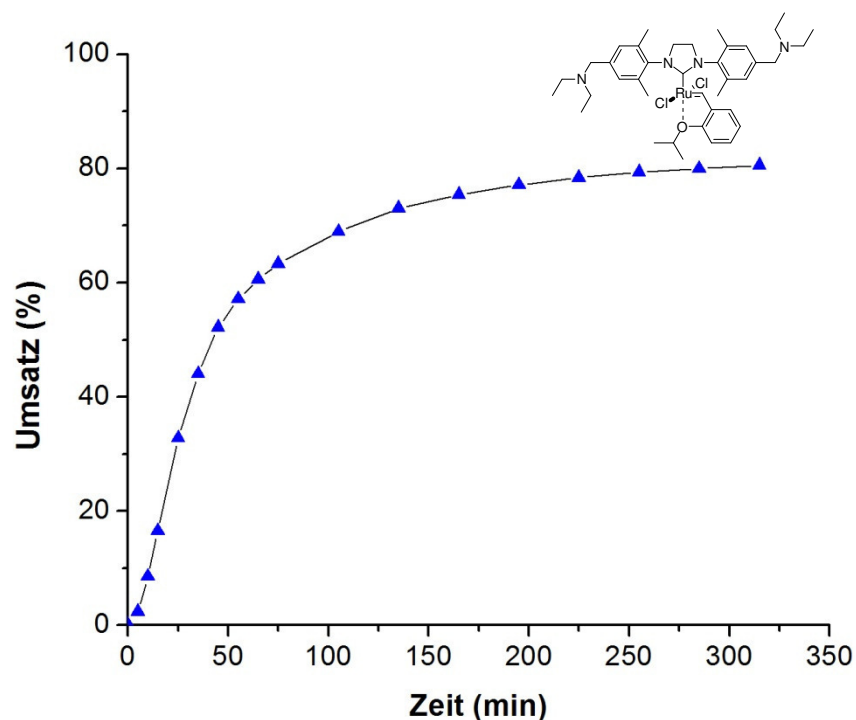
Schema 58 (Synthese des DEAM-GH Komplex **122** nach „Ein-Topf“-Prozedur)

Noch vor dem Einsatz des GH-Komplexes **122** im protonierten Zustand in Wasser galt das Interesse der generellen Aktivität dieses Komplexes.

Hierzu wurde der Katalysator **122** (DEAM-GH – Diethylaminomethyl Grubbs Hoveyda) in der Standardmetathese von DEDAM **45** zum Ringschlussprodukt **46** in Toluol bei 40 °C eingesetzt (s. **Schema 59**). Die Beladung des Katalysators lag bei 1 mol% (**Graph 6**).



Schema 59 (Standardmetathese zur Charakterisierung von Grubbs-Typ Komplexen)



Graph 6 (RCM von DEDAM mit 1 mol% **122** bei 40 °C in Toluol)

Die Aktivität dieses Systems mit 80 % Umsatz nach ca. 3 Stunden lag im moderaten Bereich.

Daraufhin wurde der DEAM-GH Komplex **122** in den protonierten Zustand überführt (s. **Abb. 39**). Die Prozedur hierfür bestand aus dem Lösen von **122** in Toluol und tropfenweise Zugabe einer 4M-Lösung HCl in Dioxan. Dabei fiel der DEAMH⁺-GH Komplex **123** als dunkelgrünes kristallines Pulver aus der Lösung aus. Waschen mit Toluol und Pentan erbrachte den wasserlöslichen Komplex **123** mit quantitativer Ausbeute.

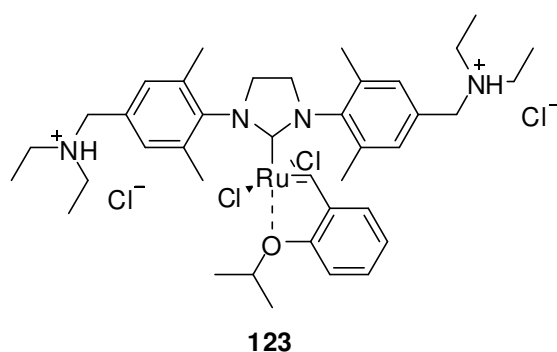
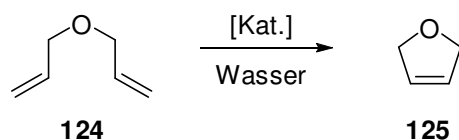


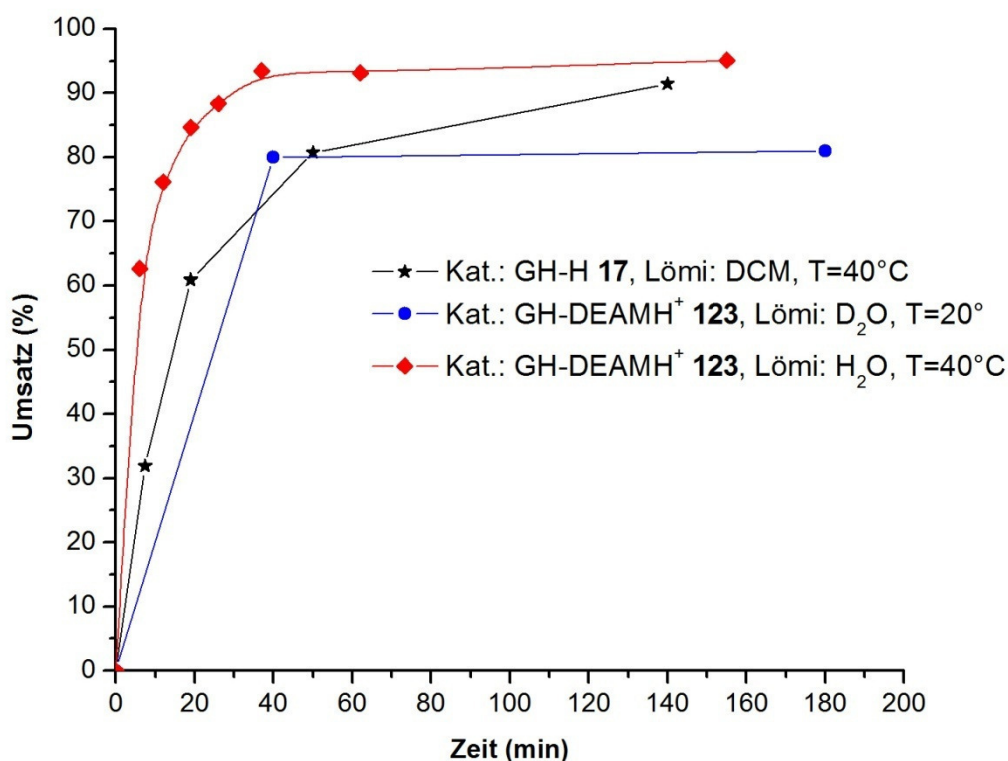
Abbildung 39 (DEAMH⁺-GH)

Dieser Komplex **123** wurde nun in der Ringschlussmetathese von Allylether (**124**) zu 2,5-Dihydrofuran (**125**) in Wasser eingesetzt (s. **Schema 60**). Diese Metathesereaktion entspricht den Standardbedingungen zur Aktivitätsuntersuchung von wasserlöslichen Grubbs-Typ Katalysatoren.^[85,88]



Schema 60 (Ringschlussmetathese von Allylether in Wasser)

Dabei zeigt der Ether **124** bei Raumtemperatur noch eine Wasserlöslichkeit von 10 Gew.%. Zum Vergleich der Aktivität des protonierten Komplex **123** wurde die Testmetathese (**Schema 60**) mit jeweils 1 mol% Katalysatorbeladung einmal bei 40°C in Wasser (GC-Analyse) und einmal bei 20°C in deuterierten Wasser (NMR-Analyse) durchgeführt. Als Vergleich diente dieselbe Reaktion in DCM, katalysiert mit dem unmodifizierten Grubbs-Hoveyda Komplex **17** (**Graph 7**).



Graph 7 (Aktivitätsvergleich der RCM von Allylether **124** in Wasser und DCM)

In diesem Vergleich zeigte sich, dass der Umsatz mit dem protonierten Komplex **123** in Wasser deutlich höher und schneller ist, als dieselbe Reaktion in DCM mit dem unmodifizierten GH-Komplex **17**. Dabei muss hier angemerkt werden, dass Dichlormethan als eines der besten Lösungsmittel in der Olefinmetathese mit Grubbs-Typ Katalysatoren gilt.^[153] Der Grund für diese erhöhte Aktivität von **123** in Wasser gegenüber **17** in DCM dürfte wahrscheinlich an der schlechteren Löslichkeit des Nebenprodukts der Ringschlussmetathese Ethen liegen. Ein Ausgasen dieses Nebenprodukts aus der Reaktionslösung beschleunigt den Reaktionsumsatz durch Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der gewünschten Produkte. Während Ethen in Dichlormethan hervorragende Löslichkeit aufweist und so wieder mit dem Katalysator reagieren kann, sah man dieses Gas bei der Metathese in Wasser aus der Lösung ausperlen.

Als weiterer Vergleich diente eine Veröffentlichung von *Grela et al.* bezüglich Grubbs-Hoveyda Katalysatoren mit hydrophiler Phasenmarkierung am Benzyliden- bzw. Iminochelat-Liganden (s. **Abb. 40**).^[154]

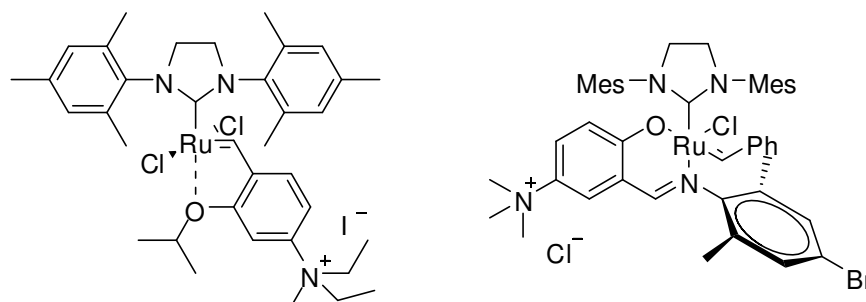
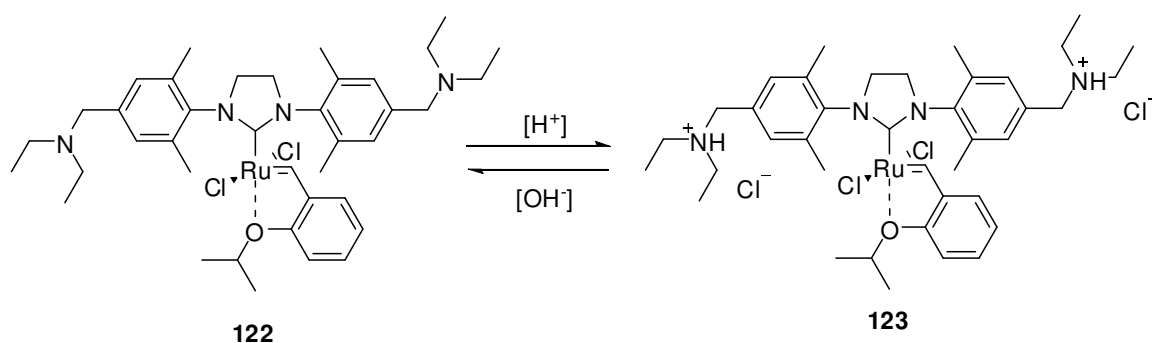


Abbildung 40 (wasserlösliche Grubbs-Hoveyda Komplexe nach *Grela*)

Diese Komplexe erreichten in der Ringschlussmetathese von **124** zu **125** in mehreren Stunden Reaktionsdauer bei Katalysatorbeladungen von 2.5 respektive 5 mol% Umsätze zwischen 57 % und 99 %. Im Vergleich zeigt sich also, dass der hydrophile Katalysator **123** in der RCM von Allylether (**124**) gute Aktivität aufweist.

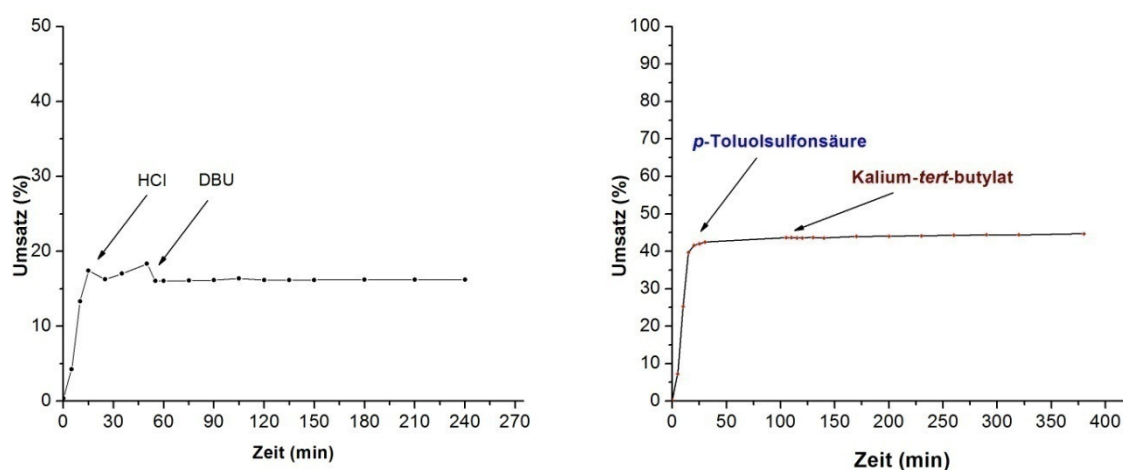
Basierend auf den Arbeiten von *M. Süssner* bezüglich schaltbarer Grubbs-Typ Katalysatoren für die Olefinmetathese^[130,131], wurden als nächstes Untersuchungen bezüglich der Möglichkeit der pH-Schaltung von **123** durchgeführt (s. **Schema 61**). Die Idee hierzu lag darin, den Katalysator in seiner unprotonierten Form **122** in der Metathese von lipophilen Olefinen in unpolaren

Lösungsmitteln einzusetzen und durch Zugabe von Säure in den lipophoben Komplex **123** während dieser Katalyse zu überführen. Dadurch sollte die Katalyse aufgrund des nicht mehr verfügbaren Katalysators stoppen. Erst durch Zugabe einer Base sollte das katalytische System durch Deprotonierung von **123** zu **122** wieder anspringen.



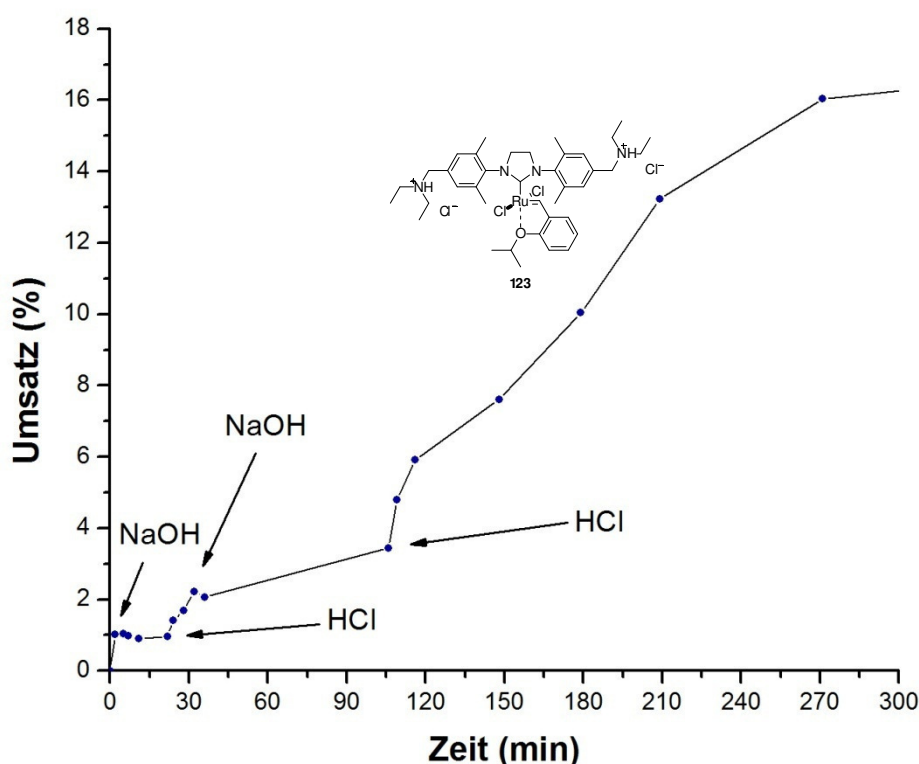
Schema 61 (pH abhängige Schaltung zwischen DEAM-GH **122** und DEAMH⁺-GH **123**)

Um dieses zu untersuchen wurde die Ringschlussmetathese von DEDAM **45** zum RCM-Produkt **46** in Toluol in einem 25 mL Schlenkrohr bei Raumtemperatur mit 1 mol% an unprotonierten Grubbs-Hoveyda Komplex **122** angesetzt. Zugabe von Salzsäure/Dioxan bzw. p-Toluolsulfonsäure nach kurzer Katalysedauer stoppte die Metathese, was durch Umsatzbestimmung mittels Gaschromatographie belegt werden konnte (**Graphen 8 und 9**).



Graphen 8 und 9 (pH-Schaltversuche mit 1 mol% **122**, RCM von **124** in Toluol, RT)

Allerdings ließ sich die Katalyse durch Zugabe von DBU bzw. KO^tBu als Base nicht wieder starten. Weitere Versuche mit anderen Säure/Base Kombinationen unterstrichen die Vermutung, dass jegliche Veränderung der Reaktionsbedingungen ins basische Milieu den Katalysator irreversibel zerstört. Der umgekehrte Versuch, zuerst die Katalyse mit 1mol% an **123** in Wasser zu starten (Allyether (**124**) bei RT) und dann durch abwechselnde Zugabe von NaOH und HCl die Reaktion aus- und wieder anzuschalten zeigte im Gegensatz zum vorherigen Versuch erfolgreich Schaltbarkeit. Der Grund hierfür lag vermutlich daran, dass diesmal jeweils mit einer Maßlösung Natronlauge und Salzsäure die Schaltung vollzogen wurde, so dass der pH-Wert der wässrigen Lösung zu keiner Zeit in den basischen Bereich geraten konnte und kein Überschuss an Base zum Einsatz kam (**Graph 10**).



Graph 10 (pH-Schaltung von **123** in Wasser mit NaOH- und HCl-Maßlösungen)

Doch während das ungestörte System (**Graph 7**) in weniger als 60 Minuten den Maximalumsatz von 95 % erreicht, stagnierte bei dem Versuch der Schaltung der Gesamtumsatz nach 5 Stunden bei unter 20 % (**Graph 10**). So scheint die

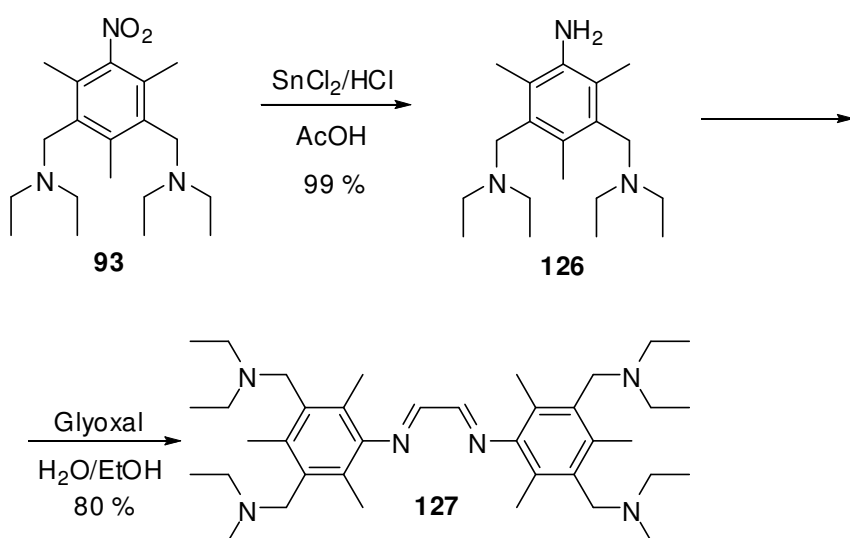
Behandlung mit NaOH einen negativen Einfluss auf das katalytische System auszuüben, wodurch der erzielbare Gesamtumsatz der Reaktion nicht mit einer ungeschalteten Katalyse konkurrieren kann.

4.4.2 Vierfach protonierter wasserlöslicher Grubbs-Hoveyda Komplex

Ein weiterer wasserlöslicher Grubbs-Hoveyda Komplex entstand aus der Nitrobenzolverbindung **93** (Abschnitt 4.2).

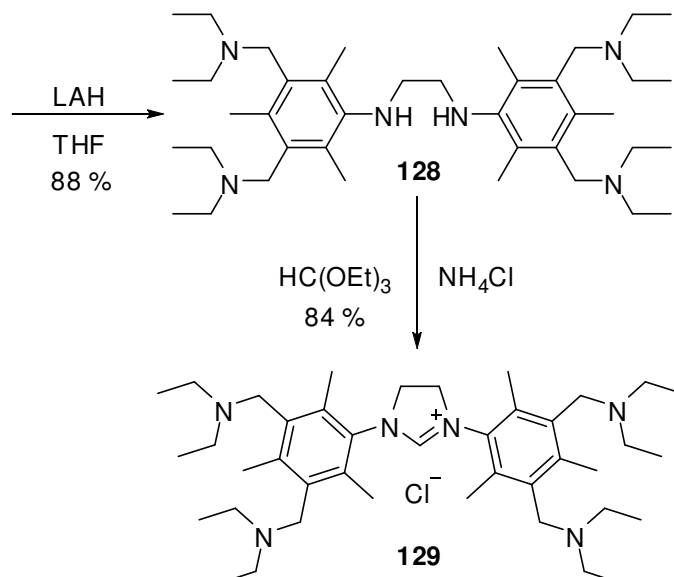
Diese Verbindung konnte analog der Darstellung des nanofiltrierbaren Octacyclohexyl Grubbs-Hoveyda Katalysators **101** zum entsprechenden GH-System umgesetzt werden.

Dazu wurde **93** zuerst mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure zum Anilin **126** reduziert, anschließend dieses Anilin mit Glyoxal zum Diimin **127** kondensiert (s. **Schema 62**) und mit LAH zum Diamin **128** umgesetzt. Die Ausbeuten hierbei entsprachen 99 % für 3,5-Bis(diethyl-amino)methyl-2,4,6-trimethylanilin (**126**), 80 % für *N,N'*-Bis(3,5-(diethylamino)-methyl-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diimin (**127**) und 88 % für *N,N'*-Bis(3,5-bis(diethylamino)methyl-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**128**).



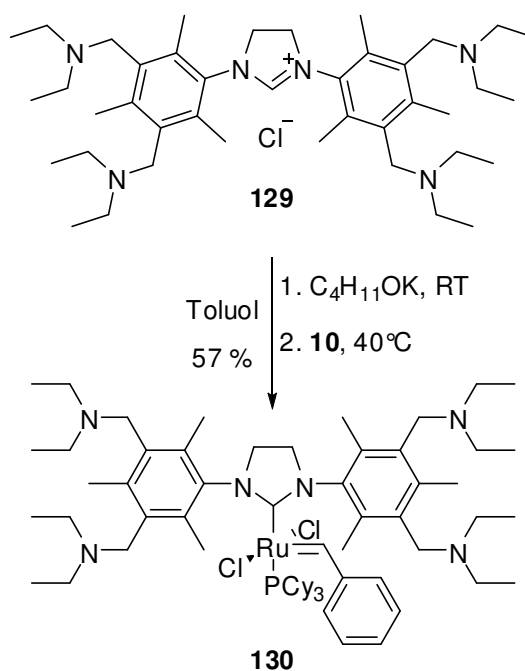
Schema 62 (Vom Tetraethyl-nitrobenzol **93** zum Octaethyl-Diimin **127**)

Die Ringschlussreaktion mit Orthoester und Ammoniumchlorid des Diamins **128** zum NHC-Salz *N,N'*-Bis(3,5-bis(diethylamino)methyl-2,4,6-trimethylphenyl)-imidazoliniumchlorid (**129**) konnte mit einer Ausbeute von 84 % durchgeführt werden (s. **Schema 63**).



Schema 63 (Synthese des protonierbaren Octaethyl-NHC-Chlorid **129**)

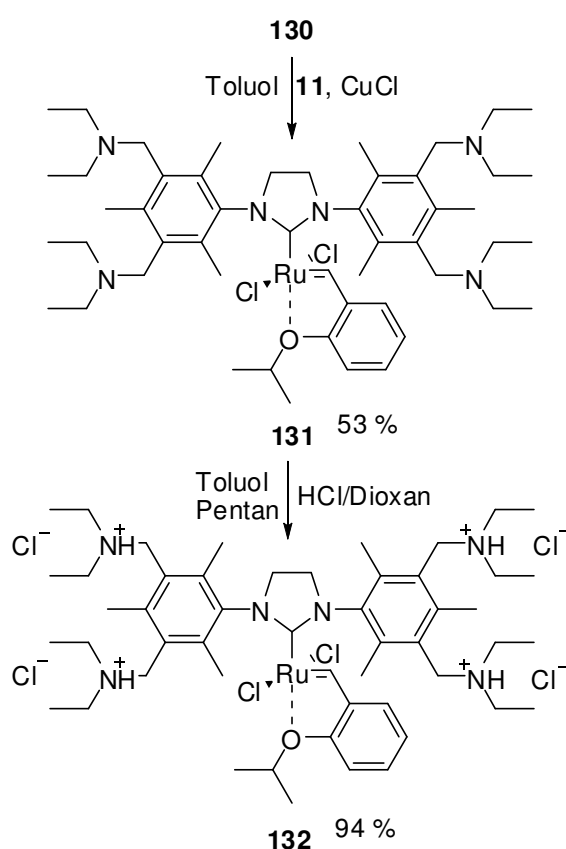
Durch Deprotonierung des Carbenkohlenstoffs von **129** mit Kaliumamylat in Toluol und Zugabe des Grubbs I Komplex **10** ließ sich mit diesem NHC-Liganden der entsprechende Grubbs II Komplex **130** mit 57 % Ausbeute synthetisieren (s. **Schema 64**).



Schema 64 (Grubbs II Komplex aus NHC **129** und Grubbs I **10**)

Die unprotonierte Zielverbindung *N,N'*-Bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-dichloro-(2-*i*-propoxy-benzyliden)-ruthenium(II) (**131**) war durch Reaktion des Grubbs II Komplex **130** mit *ortho*-*i*PrO-Styrol **11** und Cu(I)Cl in Toluol zugänglich (s. **Schema 65**). Die Ausbeute nach chromatographischer Aufarbeitung lag hier bei 53 %.

Behandlung des Komplexes **131** mit HCl/Dioxan (4M) in Toluol ließ den protonierten Komplex **132** als kristallines, grünes Pulver aus dem Lösungsmittel ausfallen (s. **Schema 65**). Ausgiebiges Waschen mit Pentan erbrachte **132** mit einer Ausbeute von 94 %.

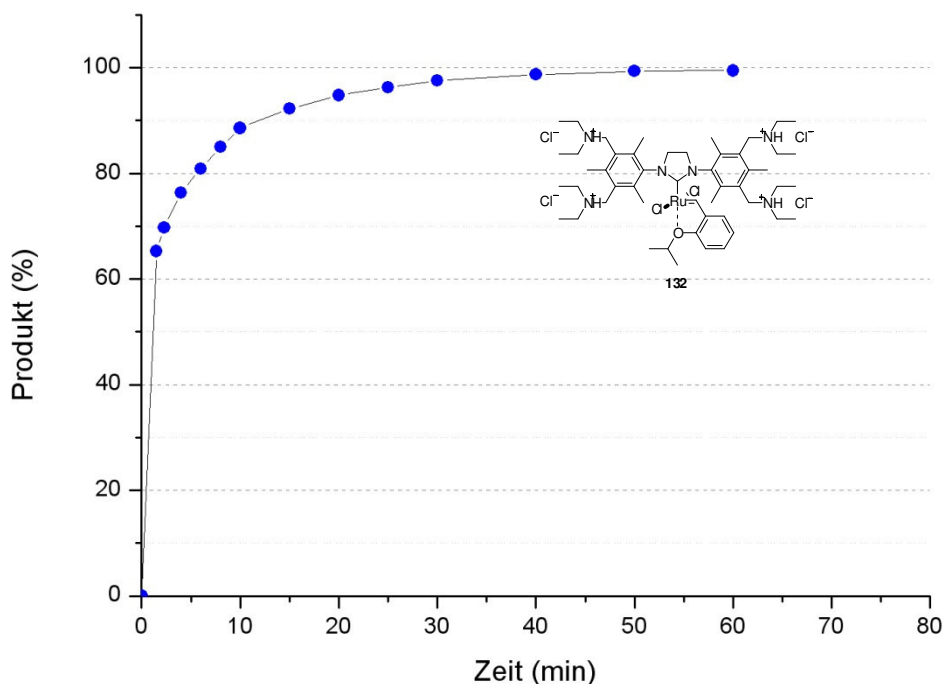


Schema 65 (Vierfach protonierter Grubbs-Hoveyda Komplex **132**)

Dieser Grubbs-Hoveyda Komplex **132** sollte nun zum einen aufgrund der vierfachen Ladung eine hervorragende Löslichkeit in Wasser aufweisen und zum anderen die hervorragenden katalytischen Eigenschaften des strukturell ähnlichen Katalysators **101** übernehmen.

Um dies zu belegen wurde der Komplex **132** zuerst wieder in der Ringschlussmetathese von Allylether (**124**) zu 2,5-Dihydrofuran (**125**) getestet (s.

Graph 11). Die Bedingungen hierbei entsprachen mit 1 mol% Katalysatorbeladung und 40 °C den Bedingungen, wie sie schon bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität des Komplexes **123** verwendet wurden (**Schema 60** und **Graph 7**).



Graph 11 (Aktivität von **132** in Wasser in der RCM von **124**)

Die quantitative Umsetzung des Substrats zum Ringschlussprodukt **125** binnen nur 45 Minuten zeigte hier eine deutlich höhere Aktivität dieses Katalysators im Vergleich zum vorherigen System **123** und anderer literaturbekannter wasser-aktiver Katalysatoren.^[88,151-161]

Zusätzlich zur RCM von Allylether (**124**) wurden noch weitere Ringschlussmetathese und Kreuzmetathesen in Wasser untersucht und zusammen mit den Ergebnissen des DEAMH⁺-Katalysators zusammengefasst. (**Tabelle 8**).

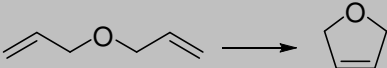
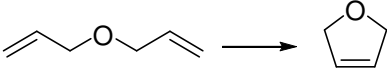
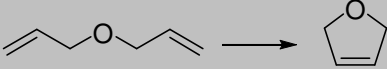
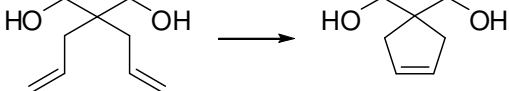
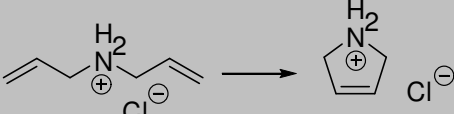
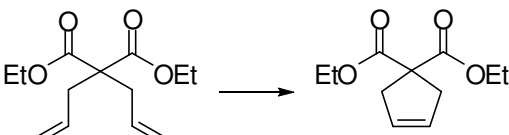
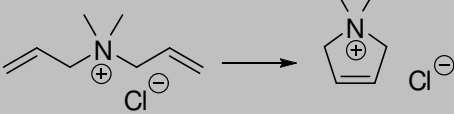
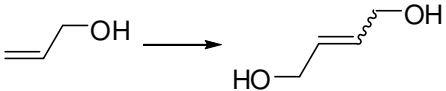
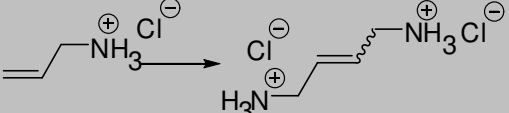
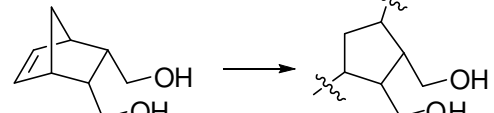
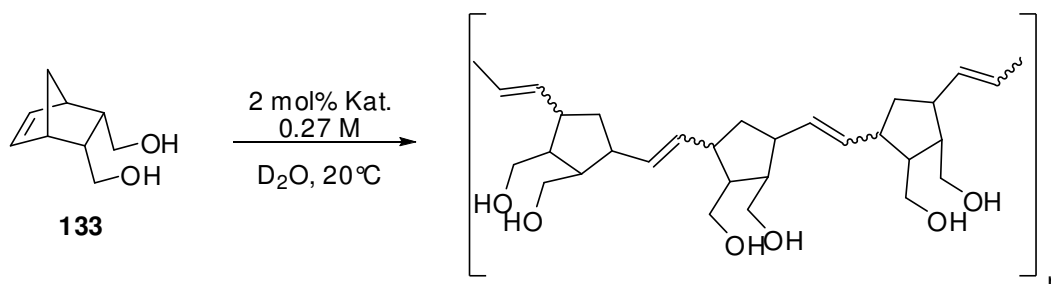
Reaktion	Katalysator	Lösungsmittel Temp.	Reaktionszeit	Umsatz
	123 1 mol%	D ₂ O RT	40 min	80 %
	123 1 mol%	H ₂ O 40 °C	40 min	95 %
	132 1 mol%	H ₂ O 40 °C	< 1 h	> 99 %
	132 1 mol%	D ₂ O RT	100 min	55 %
	132 1 mol%	H ₂ O 40 °C	10 min	90 %
	132 1 mol%	H ₂ O 40 °C	24 h	< 5 %
	132 1 mol%	H ₂ O 40 °C	24 h	0 %
	132 1 mol%	D ₂ O RT	24 h	47 %
	132 1 mol%	D ₂ O RT	24 h	< 5 %
	132 2 mol%	D ₂ O RT	4 h	> 99 %

Tabelle 8 (Aktivitäten von **123** und **132** in verschiedenen Metathesen in Wasser)

Die Metathese von Diallyldimethylammoniumchlorid zum ringgeschlossenen Pyrroliumderivat war analog zu entsprechenden Versuchen in bestehender Literatur^[151-161] auch mit diesem Katalysator **132** nicht möglich. Eine Begründung warum dieses Substrat nicht umsetzbar ist findet sich in dieser Literatur^[151-161] allerdings nicht. Zu vermuten wären hier sterische und elektronische Effekte des quaternär alkylierten Amins in direkter Nähe zur Doppelbindung, wodurch diese keine ausreichende Affinität zum aktiven Zentrum des Ru-Alkyliden Komplexes mehr aufweist.

Zusätzlich kam der vierfach protonierte Katalysator **132** auch in einer Polymerisationsreaktion mit dem wasserlöslichen Norbornen-Derivat Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diöldimethanol (**133**), zugänglich durch Reduktion von Diethyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (**134**) mit LAH in THF, zum Einsatz. Dieses Substrat konnte in der ROMP mit 2 mol% Katalysator **132** quantitativ umgesetzt werden (s. **Schema 66**), wobei die Reaktionslösung durch die Bildung des Polymers im Reaktionsgefäß (NMR-Röhrchen) nach wenigen Stunden fest wurde.



Schema 66 (ROMP vom Norbornen-Monomer **133** mit 2 mol% **132**)

Da eine NMR-Analyse aufgrund der Peakverbreiterung mit dieser Reaktionslösung nicht mehr zufriedenstellend war, wurde eine gaschromatographische Aufarbeitung durchgeführt. Hierzu wurde zuerst eine identische wässrige Lösung ohne Katalysatorzugabe angesetzt und mit MTBE extrahiert. Das Chromatogramm dieser Extraktlösung zeigte mit dem gewählten GC-Programm die Retentionszeit des Monomers **133**. Anschließend wurde mit demselben GC-Programm eine MTBE-Extraktionslösung der Polymerisationslösung aus dem NMR-Röhrchen untersucht. Hier fand sich kein Signal für das Monomer mehr, was zu der Schlussfolgerung der quantitativen Umsetzung des Substrats **133** zum Polymer führte (s. **Abbildung 41**).

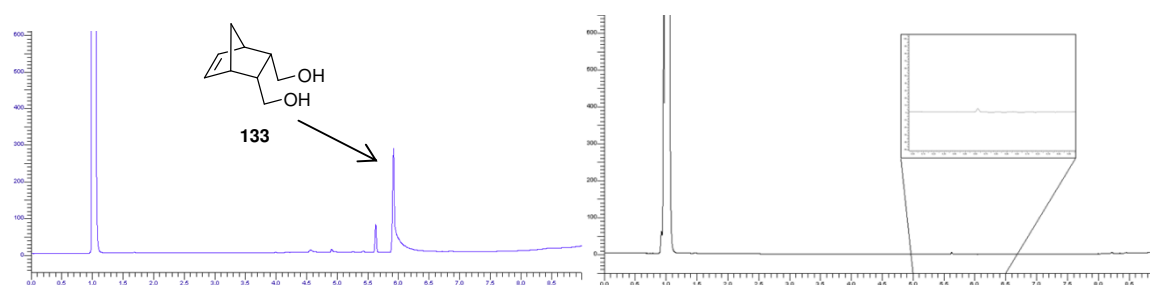


Abbildung 41 (Gaschromatogramme für **133** (links) und Roh-Polymer (rechts))

Eine GPC-Analyse um den Polymerisationsgrad des gebildeten ROMP-Produktes zu bestimmen war aufgrund des polaren Charakters des Polymers nicht möglich.

Insgesamt zeigte der vierfach protonierte und hervorragend wasserlösliche Grubbs-Hoveyda Katalysator **132** eine gute und geringfügig bessere Aktivität in der Olefinmetathese in Wasser als vergleichbare Systeme aus der Literatur.^[88,151-161] Die Aktivität bezüglich der ROMP wasserlöslicher Olefine eröffnet die Möglichkeit zur Synthese neuartiger Polymere mit hydrophilen Eigenschaften.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese verschiedener modifizierter Pd- und Ru-Komplexe für die kombinierte Anwendung in der homogenen Katalyse und der organophilen Nanofiltration. Den Rahmen dieser Untersuchungen bildete ein BMBF-Verbundprojekt mit dem Titel „Die organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie.“, Förderkennzeichen 01R/05111.

Die Ziele dieses Forschungsprojekts in Bezug zu dieser Arbeit lagen auf der Darstellung schrittweise vergrößerter Katalysatoren für Retentionsuntersuchungen an SRNF-Membranen und konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Außerdem wurde die Leistungsfähigkeit der Kombination aus speziell designten vergrößerten Katalysatoren und einer vom Projektpartner GKSS entwickelten PDMS-Membran für die organophile Nanofiltration demonstriert. Es konnten Reaktionsprodukte der Olefinmetathese, der Suzuki-Miyaura Kupplung und der Buchwald-Hartwig Aminierung erfolgreich bis in den niedrigen ppm-Bereich von Katalysator- bzw. Schwermetallbelastungen befreit werden.

Die entwickelten Katalysatoren zeigten dabei gute katalytische Aktivitäten in der homogenen Katalyse.

Die Ergebnisse der Synthesen, der Aktivitätsuntersuchungen und der Filtrationsexperimente werden im folgendem näher zusammengefasst.

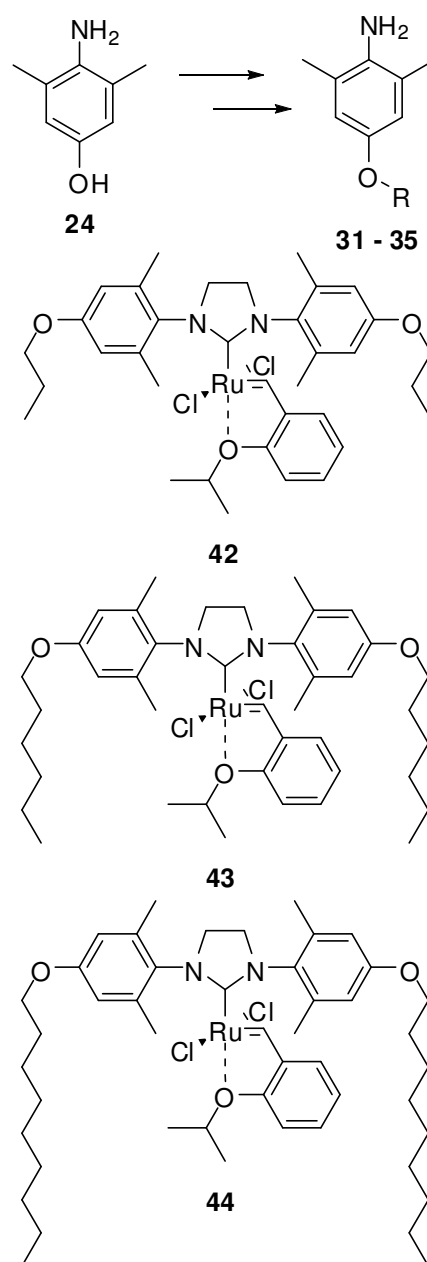
5.1 Grubbs-Typ Katalysatoren mit schrittweise vergrößerter Ligandensphäre

Im Rahmen der Zielsetzung des BMBF-Verbundprojektes lag das hauptsächliche Augenmerk auf der Synthese *N*-heterocyclischer Carbenliganden und der davon abgeleiteten Grubbs-Typ Komplexen mit schrittweise modifizierter Größe und Polarität. Die ersten Arbeiten hierzu konzentrierten sich auf NHC-Liganden, welche in der 4-Position der *N*-Aryl-Gruppe verschiedene in Größe und Sterik

variierende Reste trugen. Dabei wurden für diese Reste flexible Funktionen wie Alkylketten, starre Gruppen wie Tolan-Systeme und globuläre Gruppen wie Trialkylsilane ausgewählt.

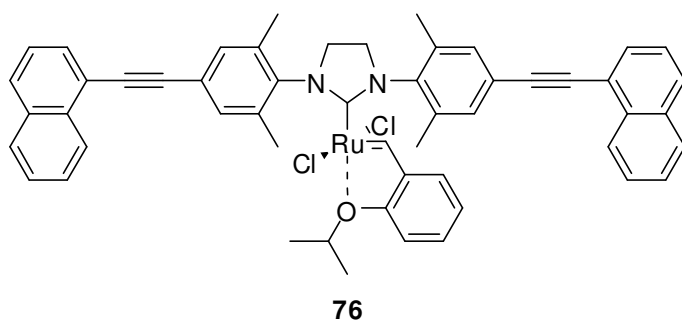
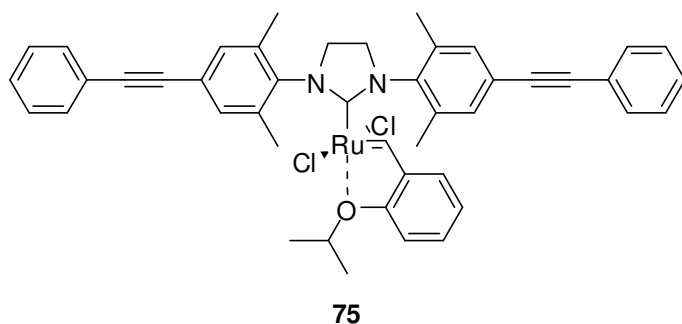
Um in dieser 4-Position der NHC-Liganden unpolare und flexible n-Alkylreste mit Kettenlängen von 3 bis 12 Kohlenstoffen anzubringen, konnte eine Route bestehend aus Williamson-Veretherung von *N*-acetyliertem 2,6-Dimethyl-4-hydroxyanilin (**25**) mit den entsprechenden n-Alkylalkoholen, Entschützung zum freien Anilin und 3-stufiger Reaktionsführung bis zum Imidazoliniumsalz entwickelt werden. Aus diesen protonierten NHC-Liganden ließen sich daraufhin die Grubbs-Hoveyda Komplexe **42** - **44** darstellen.

Dabei erlaubt das Ausgangsphenol **24** die Anbringung verschiedenster Gruppen durch Alkylierung, Arylierung oder Veretherung. Somit stellt diese Route eine neue synthetische Möglichkeit zur Darstellung einer Vielzahl 4-funktionalisierter Imidazolin-2-yliden bzw. Imidazol-2-yliden Carbene und deren Übergangsmetallkomplexe dar.



Durch Verwendung der Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplung gelang die Darstellung großer und starrer Tolan-funktionalisierter NHC-Systeme.

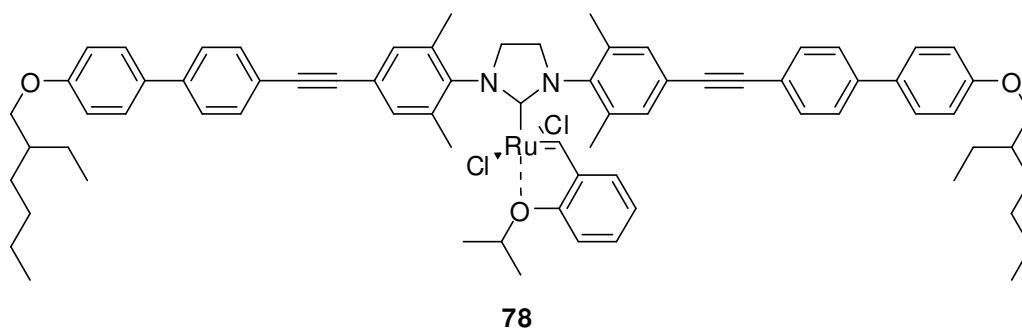
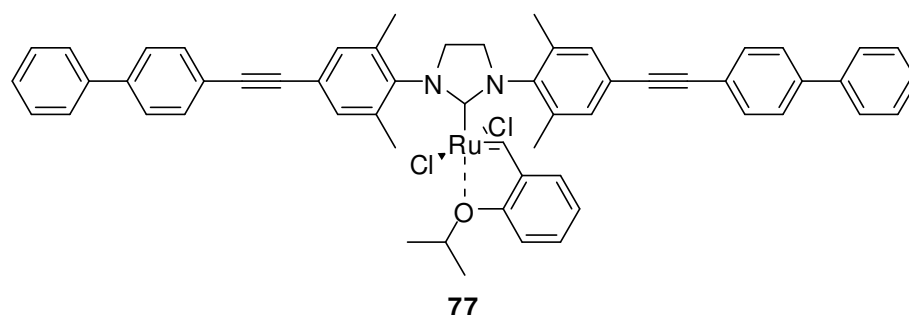
Es gelang so die vier Arylacetylenverbindungen Phenylacetylen (**50**), Naphthyl-1-acetylen (**51**), Biphenyl-1-acetylen (**53**) und 4'-(2-Ethylhexyl)biphenyl-1-acetylen (**56**) mit *N,N'*-Bis(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin (**49**) zu kuppeln und aus den resultierenden Diaminen die NHC-Salze **67** - **70** bzw. Grubbs-Hoveyda Komplexe **75** - **78** aufzubauen.



Diese Komplexe zeigten zwar nur moderate Aktivitäten in ausgewählten Metathesereaktionen, erreichten dafür allerdings gute bis nahezu quantitative Retentionswerte bei den Nanofiltrationsmessungen in Geesthacht.

Somit eignet sich diese variierbare Syntheseroute für Tolan-artige NHC-Systeme zur Entwicklung von Metall-NHC-Komplexen mit optimalen

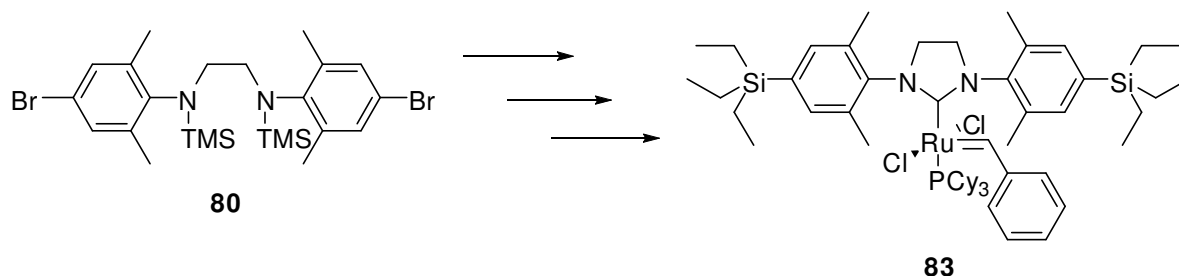
Rückhaltungseigenschaften an Membranen für die organophile Nanofiltration.



Die einfache Syntheseroute mit hohen Ausbeuten in der Kupplung und anschließenden Ringschlussreaktion zum Imidazoliniumsalz eröffnen dabei die Möglichkeit zur Synthese der NHCs im Multi-Gramm Maßstab.

Dabei zeigten diese Arylacetylen-funktionalisierten *N*-heterocyclischen Carbene bzw. ihre Salze mit wachsender Größe fluoreszierende Eigenschaften, wodurch diese Liganden ebenso als einfache Fluoreszenzmarkierung für Übergangsmetallkomplexe Verwendung finden können.

Trialkylsilyl-Gruppen dienen eher globulären Dekorationen für vergrößerte Liganden. Angebracht wurden diese durch Brom-Lithium Austausch und Reaktion mit entsprechenden Trialkylsilylhalogeniden an TMS-geschütztem 4-Brom-Diamin **80**.



Sämtliche neuen dargestellten Grubbs II und Grubbs-Hoveyda Komplexe dienen zusammen mit bereits literaturbekannten Komplexen dem Projektpartner *GKSS* in Geesthacht für Retentionsuntersuchungen verschiedener neuer Membranen für die organophile Nanofiltration.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fanden Anwendung in der Charakterisierung der entwickelten Membranen und in der Modellierung des generellen Stofftransportverhaltens in der organophilen Nanofiltration innerhalb des BMBF-Projekts.

5.2 Kombinierter Prozess aus Olefinmetathese und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration

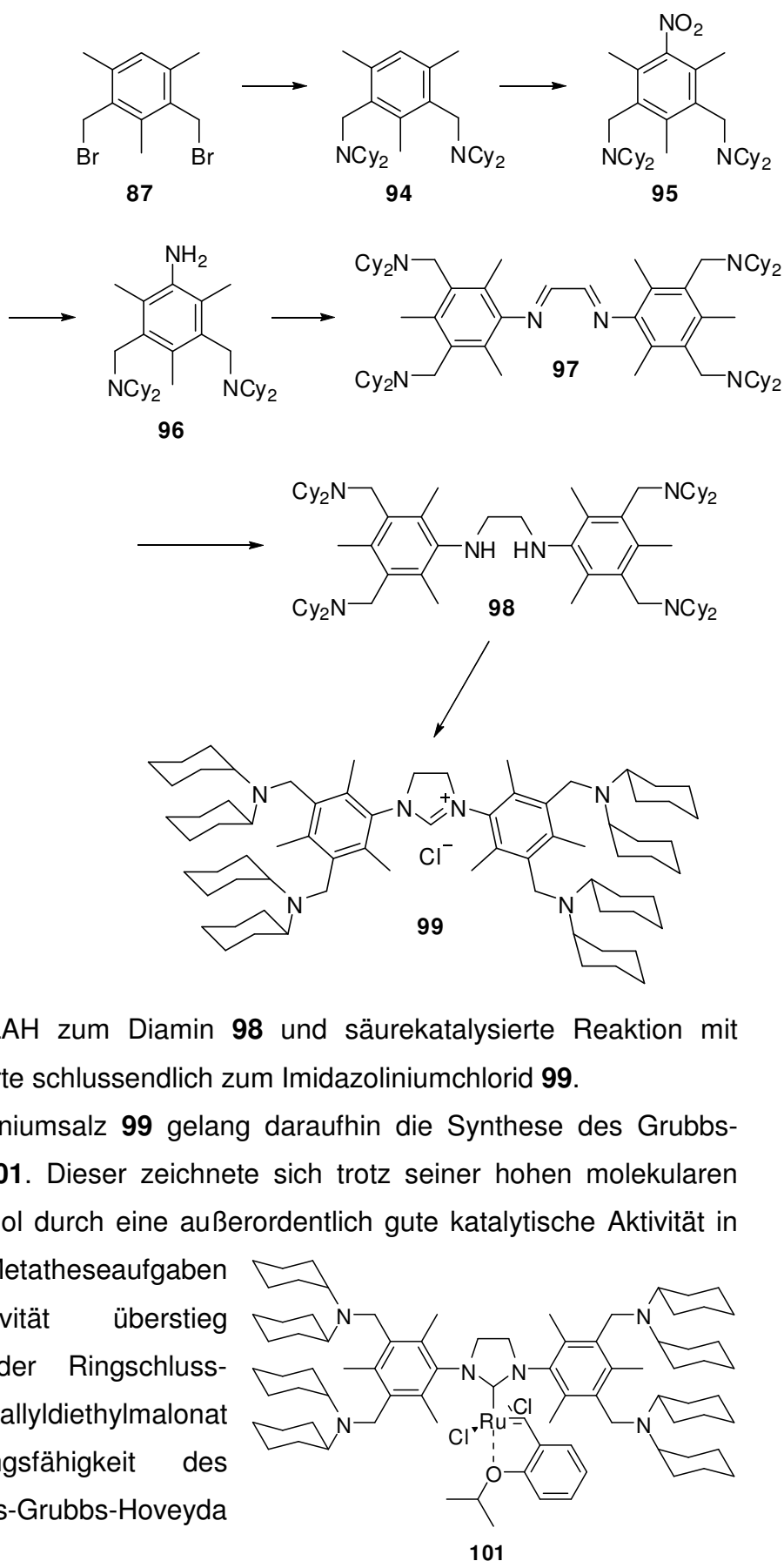
Um die Leistungsfähigkeit der organophilen Nanofiltration in einem kombinierten Prozess aus Olefinmetathese und SRNF aufzuzeigen, wurde in dieser Arbeit die Synthese eines hochaktiven Grubbs-Hoveyda Katalysators mit nahezu quantitativer Retention an der verwendeten PDMS-Membran aus Geesthacht ausgearbeitet.

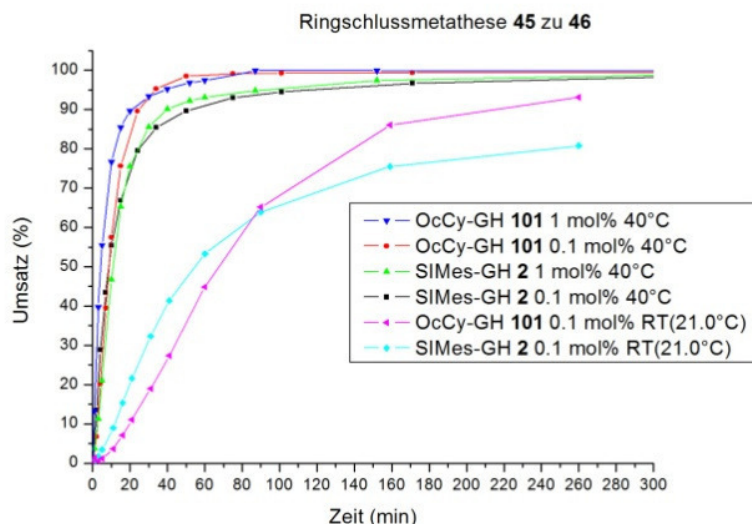
Die Synthesestrategie hierzu bestand aus der Modifizierung von 2,4-Bis(bromomethyl)-mesitylen (**87**) mit Dicyclohexylamin, Nitrierung des resultierenden Benzylamins **94** in Nitriersäure und Reduktion mit Zinnchlorid zum 3,5-Bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylanilin (**96**).

Weiterführende Reaktion mit Glyoxal zum Diimin **97**,

Reduktion mit LAH zum Diamin **98** und säurekatalysierte Reaktion mit Orthoethylformiat führte schlussendlich zum Imidazoliniumchlorid **99**.

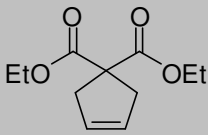
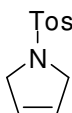
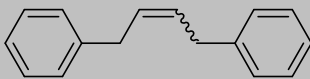
Mit diesem Imidazoliniumsalz **99** gelang daraufhin die Synthese des Grubbs-Hoveyda Komplex **101**. Dieser zeichnete sich trotz seiner hohen molekularen Masse von 1400 g/mol durch eine außerordentlich gute katalytische Aktivität in einer Reihe von Metatheseaufgaben aus. Die Aktivität überstieg beispielsweise in der Ringschlussmetathese von Diallyldiethylmalonat (**45**) die Leistungsfähigkeit des Standard SiMes-Grubbs-Hoveyda Katalysators **2**.





Dieser hochaktive Grubbs-Hoveyda Katalysator **101** konnte anschließend in verschiedenen Olefinmetathesen eingesetzt werden, woraufhin die Reaktionslösung

nach vollständigen Umsatz an einer Projekteigenen PDMS-Membran der organophilen Nanofiltration unterworfen wurde. Zur Beantwortung der Frage nach dem Katalysatorrückhalt an der Membran bzw. dem Rutheniumgehalt des Metatheseprodukts, wurde das Permeat der Nanofiltration gesammelt und einer ICP-OES Analyse unterworfen.

[Kat.] max. Ru	Produkt	Umsatz	Ru (ppm)
0.1 mol%		99 %	< 4
421 ppm			
0.2 mol%		99 %	< 4
1710 ppm			
0.5 mol%		99 %	< 4
2013 ppm			

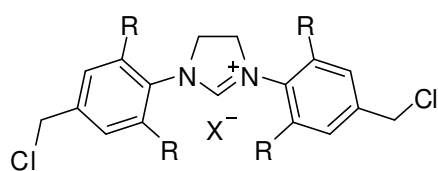
Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus dem vergrößerten und hochaktiven Katalysator **101** und der organophilen Nanofiltration zu Produkten führt, deren Gehalt an Ruthenium unterhalb der spezifischen Nachweisgrenze der ICP-OES Analysemethode (in diesem Fall 4 ppm aufgrund der untersuchten Substanzmengen) liegt. Die berechneten Retentionswerte für den Katalysator an der Membran lagen bei bis zu > 99.8 %. Der eingesetzte Katalysator vermochte die Metathesen quantitativ zu vollführen und die Permeatlösungen erfuhren bis auf die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum keine weitere Aufarbeitung.

Die Einsetzbarkeit der organophilen Nanofiltration um die Olefinmetathese in einem kontinuierlichen Prozess zu führen wurde von der GKSS in Geesthacht getestet. Hier lag das Ziel darin, den aktiven Katalysator durch die quantitative Retention von **101** im Reaktor zu halten, während kontinuierlich Reaktionslösung mit Produkt aus dem Reaktor durch eine Membran ausgeschleust wird. Dabei zeigte der eingesetzte Komplex **101** in diesem Versuch eine TON von nahezu 1000 und das Metatheseprodukt konnte mit einer maximalen Rutheniumbelastung von 7 ppm aus dem Permeat gewonnen werden. Allerdings erreichte, trotz der hohen TON, der Komplex **101** in diesem kontinuierlichen Versuch nicht die Umsätze der diskontinuierlichen Versuche.

5.3 Kombinierter Prozess aus Suzuki-Miyaura Kupplung bzw. Buchwald-Hartwig Aminierung und nachgeschalteter organophiler Nanofiltration

Dieser Teil der Arbeit beschreibt die erfolgreiche Transferierung des Konzepts der Nanofiltration von Ruthenium-NHC-Komplexen auf Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen. Dabei standen hier die Synthese aktiver und nanofiltrierbarer Pd-NHC Komplexe und deren Verwendung in einem kombinierten Katalyse-Filtrationsprozess im Vordergrund.

Es konnte außerdem im Zuge dieser Arbeiten ein vielfältig funktionalisierbarer NHC-Präkursor mit Chlormethyl-Ankergruppen entwickelt werden.

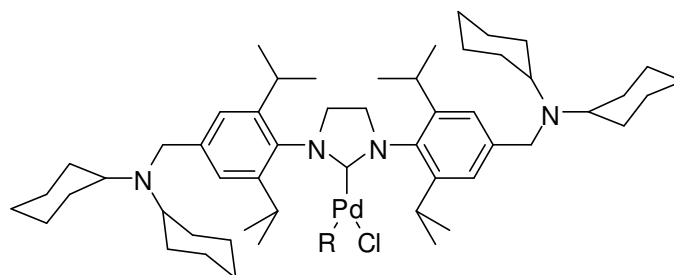


104: R = Methyl, X = Cl

112: R = Methyl, X = ONf

116: R = *i*Propyl, C = Cl

Anbringung von Dicyclohexylamin an den benzylicchen Ankerpositionen von **116** resultierte in einem vergrößerten NHC-Salz zur

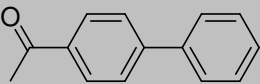
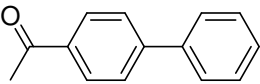
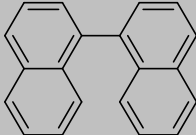
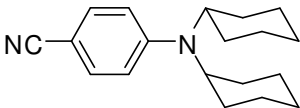
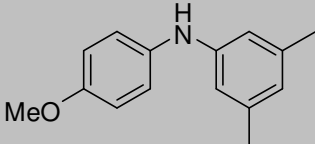


118: R = allyl

120: R = cinnamyl

Darstellung zweier nano-filtrierbarer Pd-NHC Katalysatoren **118** und **120**. Diese Katalysatoren zeigten gute Aktivitäten in ausgewählten Kupplungsreaktionen der Suzuki-Miyaura Reaktion und Buchwald-Hartwig Aminierung. Dabei konnte die katalytischen Eigenschaften durch Variation des allylischen Coliganden noch weiter verbessert werden.

Der Einsatz dieser Katalysatoren **118** und **120** in der kombinierten homogenen Katalyse und organophilen Nanofiltration ergaben Kupplungsprodukte mit Palladiumbelastungen in niedrigen ppm-Bereichen.

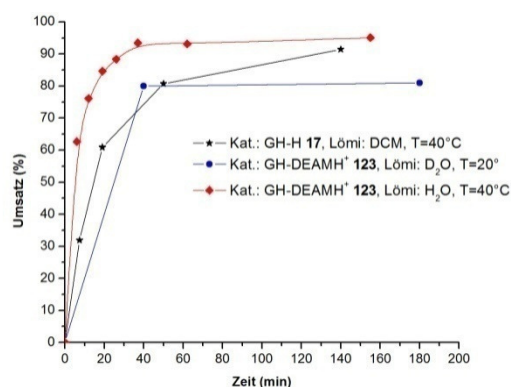
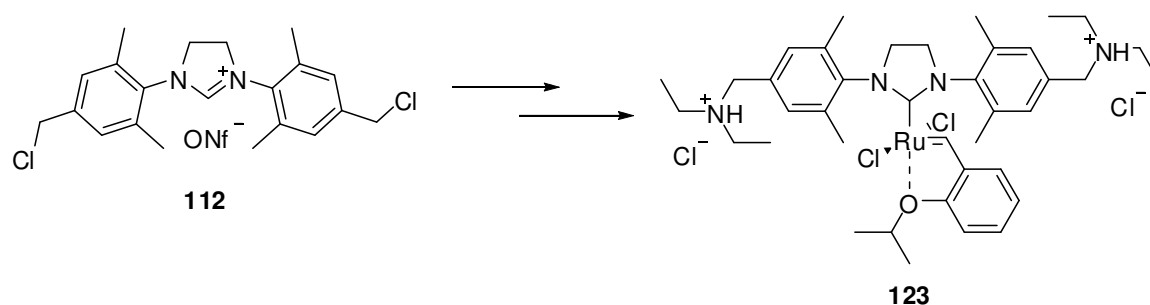
[Kat.] max. Pd	Produkt Umsatz	Retention	ICP-OES Pd
118 0.1 mol% 519 ppm	 99 %	97 %	15 ppm
120 0.05 mol% 261 ppm	 99 %	97 %	8 ppm
120 0.1 mol% 444 ppm	 99 %	> 98.9 %	< 5 ppm
120 1 mol% 3769 ppm	 97 %	99.9 %	3.5 ppm
120 1 mol% 4682 ppm	 86 %	99.5 %	25 ppm

Die Retention des Katalysators an der Membran erreichte dabei in Abhängigkeit der Filtrationsprozedur (einfache oder doppelte Nanofiltration) Werte bis zu 99.9 %.

5.4 Grubbs-Hoveyda Katalysatoren für die Reaktionsführung in Wasser als Lösungsmittel

Einige im Rahmen der Synthesearbeiten für modifizierte *N*-heterocyclische Carbenliganden entwickelte Grubbs-Hoveyda Komplexe zeigten zusätzlich zu der Nanofiltrierbarkeit auch die Eigenschaft der Wasserlöslichkeit. Diese Eigenschaft die Olefinmetathese in Wasser als Lösungsmittel durchzuführen daraufhin näher untersucht.

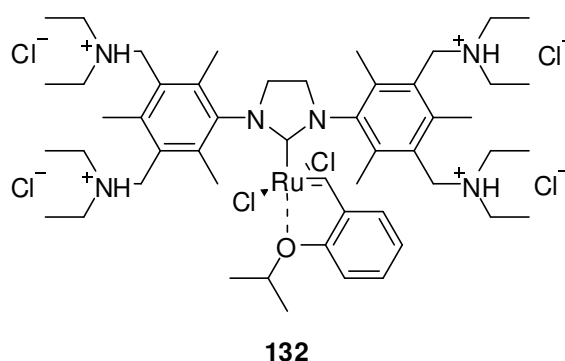
Basierend auf dem vielfältig modifizierbaren NHC-Präkursor **112** konnte ein durch doppelte Protonierung wasserlöslicher Grubbs-Hoveyda Katalysators dargestellt werden.



Dabei zeigte der hydrophile Katalysator **123** eine gute Aktivität in der Metathese verschiedener Substrate in Wasser. Es wurden zusätzlich Experimente zur pH-abhängigen Schaltbarkeit der Olefinmetathese in Wasser durchgeführt. Die Verwendung von Ethyl- anstelle der Cyclohexylgruppen des Komplexes **101** resultierte im vierfach protonierbaren

Octaethyl-Komplex **131** bzw. **132**.

Der hervorragend wasserlösliche Grubbs-Hoveyda Komplex **132** ließ sich erfolgreich in einer Reihe von Ringschlussmetathesen, Kreuzmetathesen und in der ringöffnenden Polymerisationsmetathese in reinem Wasser einsetzen. Dabei zeigte **132**



insbesondere in der ROMP eines wasserlöslichen Norbornen-Diols gute Aktivität mit quantitativem Umsatz zum Polymer bei Raumtemperatur in Wasser.

Diese Eigenschaft der guten katalytischen Aktivität des Komplexes **132** in Wasser eröffnet neue Möglichkeiten zur Darstellung wasserlöslicher Olefine und Polymere.

Weiterführende Arbeiten zu den hier vorgestellten Themen sollten sich mit folgenden Fragestellungen beschäftigen:

- Entwicklung eines stabilen kontinuierlichen Verfahren aus kombinierter Olefinmetathese und organophiler Nanofiltration
- Entwicklung hochaktiver und quantitativ nanofiltrierbarer Pd-NHC Komplexe zur Anwendung der SRNF in der Aufarbeitung von Kupplungsreaktionen
- Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der ROMP in Wasser und Anwendung der wässrigen Olefinmetathese zur Darstellung hydrophiler Naturstoffe

6 Experimental section

6.1 General considerations

All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification, unless otherwise noted. All reactions involving Ruthenium and Palladium complexes were performed under an atmosphere of argon. The solvents were purchased as ACS reagent grade and dried either by passing through a column with dry alox with argon pressure or by distilling over drying agents like melted alkali metals. Dichloromethane was dried over P_4O_{10} and condensed under air. Diisopropylamine for sonogashira-coupling reactions was condensed under argon.

1H -NMR, ^{13}C -NMR and ^{31}P -NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 at 500 MHz (1H), 126 MHz (^{13}C) and 202 MHz (^{31}P), respectively, on Bruker DRX 300 at 300 MHz (1H), 75 MHz (^{13}C) and 121 MHz (^{31}P). The chemical shifts are given in parts per million (ppm) on the delta scale (δ) and are referenced to tetramethylsilane (1H -, ^{13}C -NMR = 0 ppm) or PMe_3 (= -63 ppm). Abbreviations for NMR data: s = singlet; d = doublet; t = triplet; q = quartet; sep = septet; m = multiplet; bs = broad signal.

IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1600 IR spectrometer.

GC analysis was performed on CP-Sil 8 CB column (15 m, d_i = 0.25 mm, Varian) with a Perkin-Elmer Clarus 500 GC AutoSystem.

HR-MS (EI) was performed on a Finnigan MAT95 mass spectrometer.

Thin layer chromatography (TLC) was performed using silica gel 60 F 254 (0.2 mm) on aluminium plates. For preparative chromatography *E. Merck* silica gel 60 (0.063 – 0.20 mesh) was used.

The following reagents were purchased by general chemical suppliers:

2,4,6-trimethylaniline (**3**), 3,5-dimethylphenol (**22**), 4-aminobenzenesulfonic acid (**23**), 2,2-Diallyldiethylmalonate (**45**), phenylacetylene (**54**), 1-bromonaphthalene (**52**), 1-bromobiphenyl (**54**), 1-bromo-4'-hydroxybiphenyl (**57**), trimethylsilylacetylen (**58**), 2-ethylhexyl alcohol (**60**), triethylsilyltriflate (**79**), durene (**84**), mesitylene (**85**), 2,6-dimethylaniline (**105**), morpholine (**106**), 2,6-diisopropylaniline (**114**), diallylether (**124**), diethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (**134**)

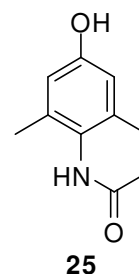
The following reagents were synthesized according to literature procedures:

N,N'-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolinium chloride (**1**)^[126,128], SIMes-Grubbs-II catalyst **2**^[126,128], *N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethane-1,2-diimine (**4**)^[126,128], *N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethane-1,2-diamine (**5**)^[126,128], *N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (**6**)^[126,128], *N,N'*-bis(4-chloro-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (**7**)^[127,128], *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (**8**)^[127,128], *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)imidazolinium chloride (**9**)^[128], Grubbs 1st generation catalyst **10**^[162], 2-isopropoxystyrene (**11**)^[163], H-, SIMes-, chloro-, bromo- and iodo-Grubbs 2nd generations catalysts **12** – **16**^[128,135], H-, chloro-, bromo- and iodo-Grubbs-Hoveyda catalysts **17** – **21**^[128], 4-amino-3,5-dimethylphenol (**24**)^[165], *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)-imidazolinium chloride (**47**) was kindly provided by Dr.-Ing. S. Leuthäuser, *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)ethane-1,2-diamine (**49**)^[128,135], 2,3,5,6-tetramethyl-benzylbromide (**86**)^[138], 2,4-bis(bromomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**87**)^[138], allyl-chloro-palladium(II)-dimer (**102**) was kindly provided by Dr. C. Fleckenstein, *N,N'*-(4-chloromethyl-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (**104**)^[143], *N,N'*-bis(2,6-diisopropyl-4-(morpholinomethyl)phenyl)imidazolinium chloride (**115**)^[143], *N,N'*-bis(4-chloromethyl-2,6-diisopropylphenyl)imidazolinium chloride (**116**)^[143], cinnamyl-chloro-palladium(II)-dimer **119**^[81].

6.2.1 Alkoxy-, acetylene- and triethylsilane functionalized precursors, ligands and complexes

***N*-acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**)**

4-Amino-3,5-dimethylphenol (**24**) (26 g, 0.19 mol, 1 eq) and acetic anhydride (21 mL, 22.7 g, 0.22 mol, 1.2 eq) were dissolved in water (100 mL) and cooled to 10 °C. After 15 minutes an additional portion of acetic anhydride (20 mL, 21.6 g, 0.21 mol, 1.1 eq) was added and the mixture was cooled to 5 °C. *N*-acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**) precipitated from the solution and was collected by filtration.

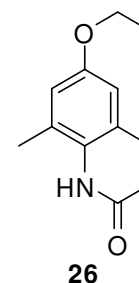


Product **25** was isolated after drying in vacuo as a white powder with 94 % yield (32 g, 0.18 mol).

NMR analysis fits literature data.^[171]

***N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-ethoxyaniline (**26**)**

N-Acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**) (15.00 g, 83.7 mmol, 1.0 eq), K₂CO₃ (23.14 g, 167.4 mmol, 2.0 eq), Cs₂CO₃ (10.91 g, 33.5 mmol, 0.4 eq) and iodoethane (26.11 g, 167.4 mmol, 2.0 eq) were dissolved in DMF (200 mL). The mixture was heated to 40 °C and stirred overnight. After cooling the reaction mixture to room temperature, water (200 mL) and MTBE (200 mL) were added for extraction of the product. The aqueous phase was extracted twice with MTBE (2*150 mL). The combined organic phases were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. *N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-ethoxyaniline (**26**) was obtained as a colourless powder with 31 % yield (4.96 g, 26.4 mmol).

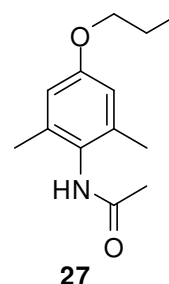


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (s, 1H, NH), 6.55 (s, 2H, CH), 3.91 (q, 2H, CH₂-ethyl), 2.12 (s, 3H, CH₃-acetyl), 2.03 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.30 (t, 3H, CH₃-ethyl) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.3, 157.6, 136.8, 126.9, 113.8, 63.3, 22.9, 18.6, 14.8 ppm.

***N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-propyloxyaniline (27)**

N-Acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**) (15.26 g, 85.2 mmol, 1.0 eq), K_2CO_3 (23.54 g, 170.3 mmol, 2.0 eq), Cs_2CO_3 (11.11 g, 34.1 mmol, 0.4 eq) and 1-iodopropane (28.95 g, 170.3 mmol, 2.0 eq) were dissolved in DMF (200 mL). The mixture was heated to 40 °C and stirred overnight. After cooling the reaction mixture to room temperature, water (200 mL) and MTBE (200 mL) were added for extraction of the product. The aqueous phase was extracted twice with MTBE (2* 150 mL). The combined organic phases were dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. *N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-propyloxyaniline (**27**) was obtained as a colourless powder with 44 % yield (8.36 g, 37.5 mmol).

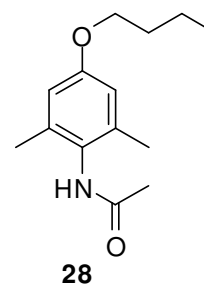


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.05 (s, 1H, NH), 6.57 (s, 2H, CH), 3.87 (t, 2H, OCH_2), 2.27 (s, 3H, CH_3 -acetyl), 2.12 (s, 6H, CH_3 -aryl), 1.78 (m, 2H, CH_2), 1.03 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.2, 157.8, 136.9, 126.8, 113.9, 69.5, 22.9, 22.6, 18.6, 10.5 ppm.

***N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-butyloxyaniline (28)**

N-Acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**) (10.00 g, 55.8 mmol, 1.0 eq), K_2CO_3 (15.42 g, 111.6 mmol, 2.0 eq), Cs_2CO_3 (0.7 g, 2.2 mmol, 0.4 eq) and 1-iodobutane (20.54 g, 111.6 mmol, 2.0 eq) were dissolved in DMF (80 mL). The mixture was heated



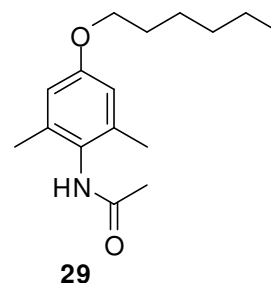
to 40°C and stirred overnight. After cooling the reaction mixture to room temperature, water (200 mL) and MTBE (200 mL) were added for extraction of the product. The aqueous phase was extracted twice with MTBE (2* 150 mL). The combined organic phases were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. *N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-butyloxyaniline (**28**) was obtained as a colourless powder with 66 % yield (8.75 g, 36.8 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (s, 1H, NH), 6.57 (s, 2H, CH), 3.91 (t, 2H, OCH₂), 2.21 (s, 3H, CH₃-acetyl), 2.13 (s, 6H, CH₃), 1.71 (m, 2H, CH₂), 1.51 (m, 2H, CH₂), 0.98 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 169.1, 157.9, 136.9, 126.8, 113.9, 67.6, 31.3, 22.7, 19.22, 19.0, 13.8 ppm.

***N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-hexyloxyaniline (**29**)**

N-Acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**) (9.56 g, 53.3 mmol, 1.0 eq), K₂CO₃ (14.75 g, 106.7 mmol, 2.0 eq), Cs₂CO₃ (0.7 g, 2.2 mmol, 0.4 eq) and 1-iodohexane (22.63 g, 106.7 mmol, 2.0 eq) were dissolved in DMF (80 mL). The mixture was heated to 40°C and stirred overnight. After cooling the reaction mixture to room



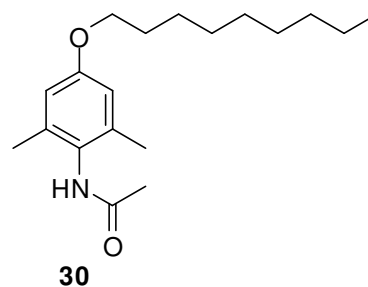
temperature, water (200 mL) and MTBE (200 mL) were added for extraction of the product. The aqueous phase was extracted twice with MTBE (2* 150 mL). The combined organic phases were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. *N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-hexyloxyaniline (**29**) was obtained as a colourless powder with 64 % yield (9.00 g, 34.0 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.95 (s, 1H, NH), 6.58 (s, 2H, CH), 3.90 (t, 2H, OCH₂), 2.21 (s, 3H, CH₃-acetyl), 2.14 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.71 (m, 2H, CH₂), 1.45 – 1.30 (m, 6H, CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.2, 157.9, 136.9, 126.7, 113.9, 67.9, 31.6, 29.2, 25.7, 22.6, 18.6, 14.0 ppm.

***N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-nonyloxyaniline (30)**

N-Acetyl-4-amino-3,5-dimethylphenol (**25**) (9.56 g, 53.3 mmol, 1.0 eq), K_2CO_3 (14.75 g, 106.7 mmol, 2.0 eq), Cs_2CO_3 (0.7 g, 2.2 mmol, 0.4 eq) and 1-iodohexane (24.58 g, 96.7 mmol, 1.8 eq) were dissolved in DMF (80 mL). The mixture was heated to 40°C and stirred overnight. After cooling the reaction mixture to room temperature, water (200 mL) and MTBE (200 mL) were added for extraction of the product. The aqueous phase was extracted twice with MTBE (2* 150 mL). The combined organic phases were dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. *N*-acetyl-2,6-dimethyl-4-nonyloxyaniline (**30**) was obtained as a colourless powder with 99 % yield (22.00 g, 72.0 mmol).

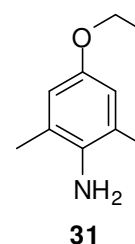


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.07 (s, 1H, NH), 6.59 (s, 2H, CH), 3.90 (t, 2H, OCH_2), 2.24 (s, 3H, CH_3 -acetyl), 2.17 (s, 6H, CH_3 -aryl), 1.79 – 1.53 (m, 6H, CH_2), 1.43 – 1.19 (m, 10H, CH_2), 0.89 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.2, 157.9, 136.9, 126.8, 113.8, 68.0, 31.8, 29.4, 29.3, 29.1, 26.1, 23.1, 22.6, 19.7, 13.9 ppm

2,6-dimethyl-4-ethoxyaniline (31)

N-Acetyl-2,6-dimethyl-4-ethoxyaniline (**26**) (3.88 g, 18.7 mmol, 1.0 eq) was dissolved in MeOH (100 mL) and conc. HCl (20 mL). The mixture was stirred at 100°C for 3 days (additional 10 mL conc. HCl after 24 hours). Not reacted starting material was extracted from the



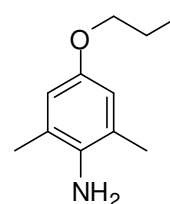
cooled mixture by addition of water (100 mL) and extraction with MTBE (100 mL). The aqueous phase was neutralized with 2N NaOH-solution (100 mL) and extracted with MTBE (100 mL). Drying the organic phase with MgSO₄ and evaporation of the solvent afforded 2.27 g (13.7 mmol, 73 % yield) 2,6-dimethyl-4-ethyloxyaniline (**31**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.58 (s, 2H, CH), 3.86 (q, 2H, OCH₂), 3.31 (bs, 2H, NH₂), 2.14 (s, 6H, CH₃-aryl), 0.99 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.3, 136.7, 136.1, 123.0, 113.8, 70.2, 22.8, 10.6 ppm.

2,6-dimethyl-4-propyloxyaniline (**32**)

N-Acetyl-2,6-dimethyl-4-propyloxyaniline (**27**) (5.05 g, 22.8 mmol, 1.0 eq) was dissolved in MeOH (100 mL) and conc. HCl (20 mL). The mixture was stirred at 100°C for 4 days. Not reacted starting material was extracted from the cooled mixture by addition of water (100 mL) and extraction with MTBE (100 mL). The aqueous phase was neutralized with 2N NaOH-solution (100 mL) and extracted with MTBE (100 mL). Drying the organic phase with MgSO₄ and evaporation of the solvent afforded 2,6-dimethyl-4-propyloxyaniline (**32**) (2.94 g, 16.42 mmol, 72 % yield).



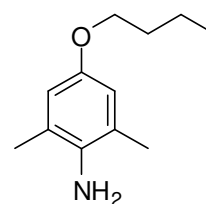
32

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.58 (s, 2H, CH), 3.85 (q, 2H, OCH₂), 3.29 (bs, 2H, NH₂), 2.15 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.76 (dt, 2H, CH₂), 0.98 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.5, 136.9, 123.1, 114.1, 69.5, 23.0, 18.7, 10.5 ppm.

2,6-dimethyl-4-butyloxyaniline (33)

N-Acetyl-2,6-dimethyl-4-butyloxyaniline (**28**) (8.02 g, 34.1 mmol, 1.0 eq) was dissolved in MeOH (100 mL) and conc. HCl-solution (20 mL). The mixture was stirred at 100°C for 4 days. Not reacted starting material was extracted from the cooled mixture by addition of water (100 mL) and extraction with MTBE

**33**

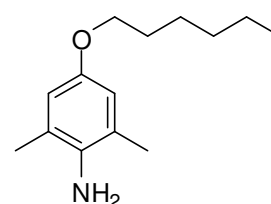
(100 mL). The aqueous phase was neutralized with 2N NaOH-solution (100 mL) and extracted with MTBE (100 mL). Drying the organic phase with MgSO₄ and evaporation of the solvent afforded 3.27 g (17.0 mmol, 50 % yield) 2,6-dimethyl-4-butyloxyaniline (**33**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.58 (s, 2H, CH), 3.85 (q, 2H, OCH₂), 3.29 (bs, 2H, NH₂), 2.15 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.76 – 1.42 (m, 4H, CH₂), 0.98 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.5, 136.9, 123.1, 114.1, 69.5, 25.2, 23.0, 18.7, 10.5 ppm.

2,6-dimethyl-4-hexyloxyaniline (34)

N-Acetyl-2,6-dimethyl-4-propyloxyaniline (**29**) (8.83 g, 33.5 mmol, 1.0 eq) was dissolved in MeOH (100 mL) and conc. HCl-solution (20 mL). The mixture was stirred at 100°C for 4 days. Not reacted starting material was extracted from the cooled mixture by addition of water

**34**

(100 mL) and extraction with MTBE (100 mL). The aqueous phase was neutralized with 2N NaOH-solution (100 mL) and extracted with MTBE (100 mL). Drying the organic phase with MgSO₄ and evaporation of the solvent afforded 2.13 g (9.6 mmol, 29 % yield) 2,6-dimethyl-4-hexyloxyaniline (**34**).

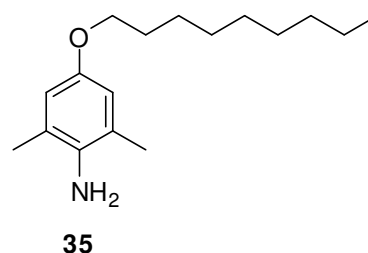
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.55 (s, 2H, CH), 3.86 (t, 2H, OCH₂), 3.29 (bs, 2H, NH₂), 2.16 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.73 (m, 2H, CH₂), 1.46 – 1.29 (m, 6H, CH₂), 0.91 (q, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.5, 136.3, 123.1, 114.8, 68.6, 31.6, 29.5, 25.8, 22.6, 17.8, 14.1 ppm.

2,6-dimethyl-4-nonyloxyaniline (**35**)

N-Acetyl-2,6-dimethyl-4-nonyloxyaniline (**30**)

(17.75 g, 58.1 mmol, 1.0 eq) was dissolved in MeOH (200 mL) and conc. HCl (50 mL). The mixture was stirred at 100 °C for 5 days. Not reacted starting material was extracted from the



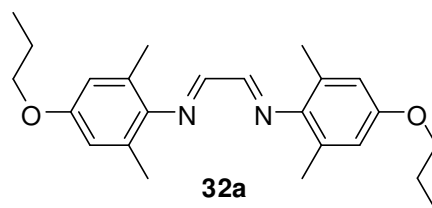
cooled mixture by addition of water (600 mL) and extraction with MTBE (250 mL). The aqueous phase was neutralized with 2N NaOH-solution (200 mL) and extracted twice with MTBE (200 mL). Drying the combined organic phases with MgSO₄ and evaporation of the solvent afforded 8.35 g (31.7 mmol, 44 % yield) 2,6-dimethyl-4-nonyloxyaniline (**35**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.53 (s, 2H, CH), 3.87 (t, 2H, OCH₂), 3.32 (bs, 2H, NH₂), 2.14 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.74 – 1.17 (m, 14H, CH₂), 0.86 (q, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.5, 136.3, 123.1, 114.8, 68.6, 31.6, 29.5, 25.8, 23.6, 23.1, 22.6, 22.3, 19.5, 17.8, 14.1 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (32a)**

2,6-Dimethyl-4-propyloxyaniline (**32**) (2.27 g, 12.6 mmol, 2.0 eq) and aqueous glyoxal-solution (787 μ L 40 % w/w, 398 mg glyoxal, 6.86 mmol, 1.0 eq) were dissolved in EtOH (10 mL). The



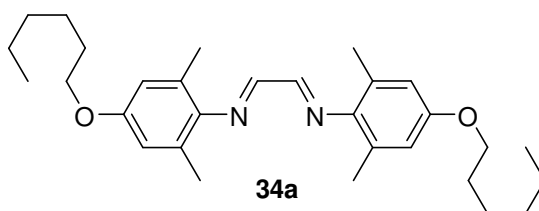
mixture stirred overnight at room temperature after addition of one drop formic acid. Filtration of the yellow solid and washing with small amounts of cold ethanol afforded 1.36 g (3.86 mmol, 56 %) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (**32a**).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (s, 2H, NCH), 6.58 (s, 4H, CH-aryl), 3.89 (t, 4H, OCH₂), 2.19 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.79 (dt, 4H, CH₂), 1.04 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 163.4, 156.3, 128.6, 114.3, 69.6, 22.7, 18.7, 10.6 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (34a)**

2,6-Dimethyl-4-hexyloxyaniline (**34**) (1.60 g, 7.23 mmol, 2.0 eq) and aqueous glyoxal-solution (415 μ L 40 % w/w, 210 mg glyoxal, 3.61 mmol, 1.0 eq) were



dissolved in (3 mL) EtOH. The mixture stirred overnight at room temperature after addition of one drop formic acid. Filtration of the yellow solid and washing with small amounts of cold ethanol afforded 1.58 g (3.40 mmol, 94 %) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (**34a**).

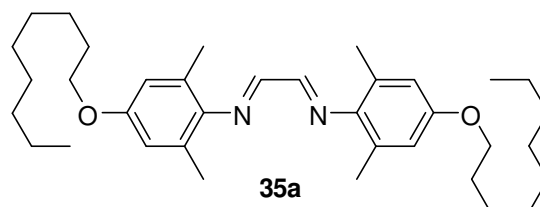
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (s, 2H, NCH), 5.57 (s, 4H, CH-aryl), 3.86 (t, 4H, OCH₂), 2.18 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.69 (m, 4H, CH₂), 1.41 – 1.24 (m, 12H, CH₂), 0.84 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.3, 156.2, 143.1, 128.5, 68.0, 31.6, 29.3, 25.7, 22.6, 18.7, 14.1 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (35a)**

2,6-Dimethyl-4-nonyloxyaniline (**35**)

(8.35 g, 31.7 mmol, 2.0 eq) and aqueous glyoxal-solution (1.82 mL 40 % w/w, 920 mg glyoxal, 15.8 mmol, 1.0 eq) were



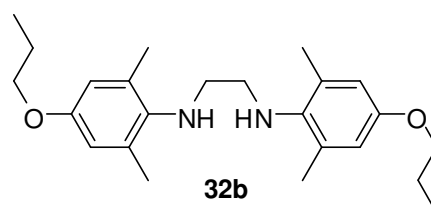
dissolved in EtOH (100 mL). The mixture stirred overnight at room temperature after addition of 5 drops formic acid. Filtration of the yellow solid and washing with small amounts of cold ethanol afforded 3.17 g (5.78 mmol, 37 %) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (**35a**).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (s, 2H, NCH), 6.57 (s, 4H, CH-aryl), 3.93 (t, 4H, OCH₂), 2.19 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.77 (m, 4H, CH₂), 1.48 – 1.29 (m, 20H, CH₂), 0.87 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 163.4, 156.3, 143.2, 128.6, 114.3, 68.1, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.3, 18.7, 14.1 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (32b)**

N,N'-Bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (**32a**) (1.36 g, 3.57 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry THF (30 mL). After addition of LAH (pressed pellet) (575 mg, 15.15 mmol,



4.2 eq) the mixture turned slowly from yellow to gray. Stirring for 12 h at room temperature (water bath), afterwards addition of a small amount of water for hydrolysis and extraction with MTBE against 2N NaOH-solution afforded *N,N'*-

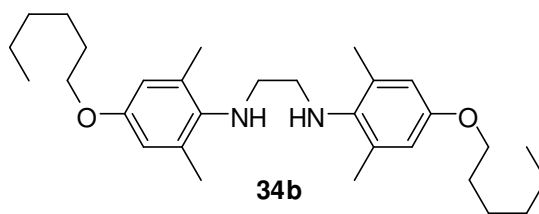
bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (**32b**) as colourless crystals. Yield: 958 mg (2.49 mmol, 70 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.59 (s, 4H, CH-aryl), 3.86 (t, 4H, OCH₂), 3.09 (bs, 2H, NH), 3.08 (s, 4H, NCH₂), 2.28 (s, 12H, CH₃), 1.76 (dt, 4H, CH₂), 1.02 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 154.4, 139.1, 131.8, 114.6, 69.6, 49.5, 22.7, 18.6, 10.6 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (**34b**)**

N,N'-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)-ethane-1,2-diimine (**34a**) (1.50 g, 3.23 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry THF (10 mL). After addition of LAH



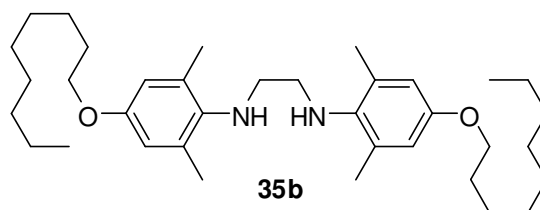
(pressed pellet) (575 mg, 15.15 mmol, 4.7 eq) the mixture turned slowly from yellow to gray. Stirring for 12 h at room temperature (water bath), afterwards addition of a small amount of water for hydrolysis and extraction with DCM against 2N NaOH-solution afforded *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (**34b**) as slightly yellow crystals. Yield: 1.52 g (3.25 mmol, 99 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.58 (s, 4H CH-aryl), 3.89 (t, 4H, OCH₂), 3.09 (bs, 2H, NH), 3.08 (s, 4H, NCH₂), 2.30 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.74 (m, 4H, CH₂), 1.46 – 1.30 (m, 12H, CH₂), 0.90 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 154.4, 139.0, 131.8, 114.6, 68.1, 49.5, 31.6, 29.4, 25.7, 22.6, 18.6, 14.1 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (35b)**

N,N'-Bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)ethane-1,2-diimine (**35a**) (3.17 g, 5.78 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry THF (30 mL). After addition of LAH



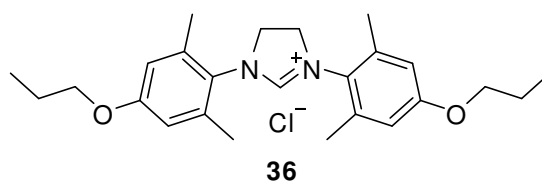
(pressed pellet) (526 mg, 13.90 mmol, 2.4 eq) the mixture turned slowly from yellow to gray. Stirring for 12 h at room temperature (water bath), afterwards addition of a small amount of water for hydrolysis and extraction with MTBE against 2N NaOH-solution afforded *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (**35b**) as slightly yellow crystals. Yield: 1.84 g (3.33 mmol, 58 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.58 (s, 4H, CH-aryl), 3.88 (t, 4H, OCH₂), 3.09 (bs, 2H, NH), 3.08 (s, 4H, NCH₂), 2.29 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.76 (t, 4H, CH₂), 1.43 – 1.27 (m, 24H, CH₂), 0.88 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 154.2, 139.0, 131.8, 114.6, 68.1, 49.5, 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 18.6, 18.3, 14.1 ppm

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)imidazolinium chloride (36)**

N,N'-Bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (**32b**) (940 mg, 2.44 mmol, 1.0 eq) and NH₄Cl (200 mg, 3.67 mmol, 1.5 eq) were



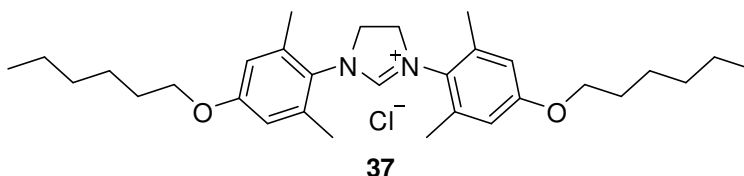
dissolved in HC(OEt)₃ (5 mL). The mixture was stirred at 120 °C for 12 h. After cooling to room temperature and addition of MTBE, the product was collected by filtration. Washing with MTBE afforded 802 mg (1.86 mmol, 76 %) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)imidazolinium chloride (**36**) as a colourless powder.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.04 (s, 1H, CH-imidazolin), 6.83 (s, 4H, CH-aryl), 4.49 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 3.94 (t, 4H, OCH₂), 2.34 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.67 (m, 4H, CH₂), 0.98 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, d₆-DMSO): δ = 160.7, 159.0, 137.2, 126.1, 114.4, 69.2, 51.0, 21.9, 17.5, 10.3 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)imidazolinium chloride (37)**

N,N'-Bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (**34b**) (1.50 g, 3.2 mmol, 1.0 eq) and



NH₄Cl (182 mg, 4.8 mmol, 1.5 eq) were dissolved in HC(OEt)₃. (4 mL) The mixture was stirred at 120 °C for 12 h. After cooling to room temperature and addition of Et₂O, the product was collected by filtration. Washing with additional Et₂O afforded 1.24 g (2.41 mmol, 75 %) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)imidazolinium chloride (**37**) as a slightly brownish crystalline powder.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.02 (s, 1H, CH-imidazolin), 6.82 (s, 4H, CH-aryl), 4.41 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 3.97 (t, 4H, OCH₂), 2.34 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.66 (m, 4H, CH₂), 1.39 – 1.28 (m, 12H, CH₂), 0.87 (t, 6H, CH₃) ppm.

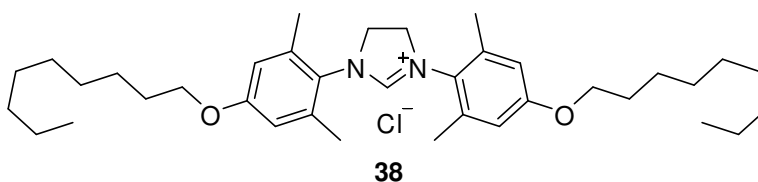
¹³C-NMR (75 MHz, d₆-DMSO): δ = 160.7, 159.1, 137.2, 126.1, 114.3, 67.7, 51.0, 30.9, 28.5, 25.1, 22.0, 17.5, 13.9 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)imidazolinium chloride (38)**

N,N'-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)ethane-1,2-diamine (35b)

(1.80 g, 3.26 mmol,

1.0 eq) and NH₄Cl (260 mg, 4.9 mmol, 1.5 eq) were dissolved in HC(OEt)₃ (5 mL). The mixture was stirred at 120 °C for 12 h. After cooling to room temperature and addition of MTBE, the product was collected by filtration. Washing with additional MTBE afforded 1.06 g (1.77 mmol, 54 %) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)imidazolinium chloride (38) as a brownish waxy mass.



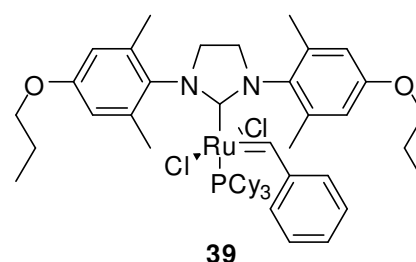
¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO): δ = 8.99 (s, 1H, CH-imidazolin), 6.82 (s, 4H, CH-aryl), 4.40 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 3.96 (t, 4H, OCH₂), 2.33 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.69 (m, 4H, CH₂), 1.39 – 1.16 (m, 24H, CH₂), 0.85 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, d₆-DMSO): δ = 160.7, 159.1, 137.1, 126.1, 114.3, 67.7, 51.0, 31.2, 28.9, 28.7, 28.6, 28.5, 25.4, 22.1, 17.5, 13.9 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium(II) (39)**

NHC-salt **36** (317 mg, 0.74 mmol, 1.5 eq) was suspended in Toluene (20 mL) and THF (5 mL). To generate the free carbene, KO^tBu (110 mg, 0.98 mmol, 2.0 eq) was added and the solution was stirred under an inert atmosphere of argon.

After 30 min Grubbs I catalyst **10** (400 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq) was added and the reaction mixture heated to 50 °C for one hour. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and chromatography of the remaining dark solid (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 to 2:1) afforded the Grubbs II catalyst **39** (417 mg, 0.445 mmol, 91 %) as a dark violet powder.



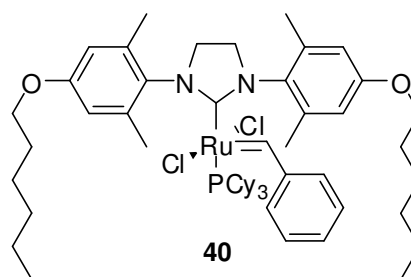
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.09 (s, 1H, RuCH), 8.98 (bs, 1H, CH-benzylidene), 7.23 (t, 1H, CH-benzyliden), 7.04 (bs, 3H, CH-benzylidene), 6.94 (s, 2H, CH-aryl), 6.42 (bs, 1H, CH-aryl), 5.45 (bs, 1H, CH-aryl), 3.83 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 3.81 (t, 2H, OCH₂), 3.51 (t, 2H, OCH₂), 2.8 – 2.2 (m, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.8 (m, 43H, Cy, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 293.1, 220.1, 157.7, 157.1, 140.2, 138.0, 131.5, 129.3, 127.7, 126.9, 125.5, 113.3, 68.1, 67.6, 51.3, 50.4, 30.7, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3, 30.1, 28.7, 28.3, 26.8, 26.7, 26.6, 26.0, 25.9, 25.6, 25.4, 25.2, 22.8, 20.0, 18.4, 14.9, 10.2 ppm

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.66 ppm.

benzylidene-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium(II) (40)

NHC-salt **37** (235 mg, 0.46 mmol, 1.5 eq) was suspended in Toluene (10 mL). To generate the free carbene, potassium amylate (270 μ L, 0.46 mmol, 1.5 eq) was added and the solution was stirred under an inert atmosphere of argon. After 30 min grubbs I catalyst **10** (250 mg,



0.30 mmol, 1.0 eq) was added and the reaction mixture heated to 40 °C for one hour. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and chromatography of the remaining dark solid (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) afforded the grubbs II catalyst **40** (231 mg, 0.23 mmol, 74 %) as a reddish violet powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.09 (s, 1H, RuCH), 8.98 (bs, 1H, CH-benzylidene), 7.23 (t, 1H, CH-benzyliden), 7.04 (bs, 3H, CH-benzylidene), 6.93 (s, 2H, CH-aryl), 6.42 (bs, 1H, CH-aryl), 5.45 (bs, 1H, CH-aryl), 3.86 (t, 2H, OCH₂), 3.84 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 3.51 (t, 2H,

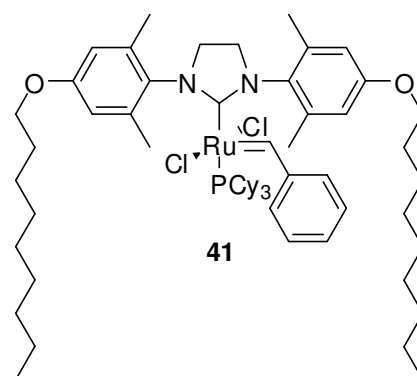
OCH₂), 2.7 – 2.2 (m, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.8 (m, 55H, Cy, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 292.9, 220.1, 157.8, 157.1, 139.7, 137.5, 131.5, 129.3, 126.9, 126.7, 113.3, 66.6, 66.2, 51.3, 50.4, 34.8, 34.0, 33.4, 30.6, 30.3, 28.6, 28.4, 28.0, 26.7, 26.7, 26.6, 26.0, 25.9, 25.6, 25.4, 25.2, 24.9, 24.5, 22.8, 20.0, 19.4, 18.3, 14.9, 10.2 ppm

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.59 ppm.

benzylidene-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium(II) (41)

NHC-salt **38** (655 mg, 1.09 mmol, 1.5 eq) was suspended in Toluene (30 mL) and THF (10 mL). To generate the free carbene, KO^tBu (164 mg, 1.46 mmol, 2.0 eq) was added and the solution was stirred under an inert atmosphere of argon. After 60 min Grubbs I catalyst **10** (600 mg, 0.73 mmol, 1.0 eq) was added and the reaction mixture heated to 50 °C for 1.5 hours. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and chromatography of the remaining dark solid (cyclohexane/ethyl acetate, 15:1) afforded the Grubbs II catalyst **41** (583 mg, 0.53 mmol, 72 %) as a dark red powder.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.09 (s, 1H, RuCH), 8.99 (bs, 1H, CH-benzylidene), 7.24 (t, 1H, CH-benzyliden), 7.03 (bs, 3H, CH-benzylidene), 6.62 (s, 2H, CH-aryl), 6.38 (bs, 1H, CH-aryl), 5.45 (bs, 1H, CH-aryl), 3.85 (t, 2H, OCH₂), 3.81 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 3.51 (t, 2H, OCH₂), 2.7 – 2.3 (m, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.8 (m, 67H, Cy, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 294.2, 220.1, 158.7, 158.1, 151.4, 140.6, 138.5, 132.5, 130.2, 128.6, 127.9, 126.5, 114.2, 67.6, 67.1, 52.3, 51.4, 35.8, 35.0, 31.9, 31.7, 31.6, 31.5, 31.3, 31.2, 31.1, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 27.8, 27.7, 27.0, 26.9, 26.8, 26.6, 26.4, 26.3, 22.2, 20.2, 18.9, 14.7 ppm

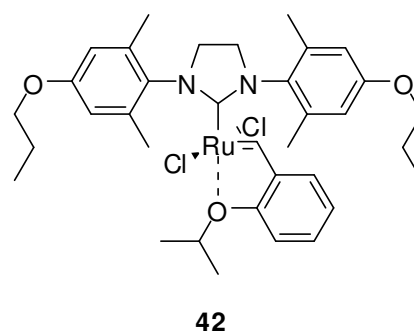
³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.59 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-propyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*propoxy)benzylidene ruthenium(II) (**42**)**

Grubbs II catalyst **39** (278 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) was dissolved in toluene (20 mL). After addition of 2-*i*propoxystyrene (**11**) (96 mg, 0.59 mmol, 2.0 eq) and Cu(I)Cl (88 mg, 0.89 mmol, 3.0 eq) the mixture was stirred for 60 minutes at 50 °C.

Evaporation of the volatiles under reduced pressure and chromatography (cyclohexane/ethyl

acetate, 10:1) afforded the grubbs-hoveyda catalyst **42** (172 mg, 0.24 mmol, 80 %) as a green powder.

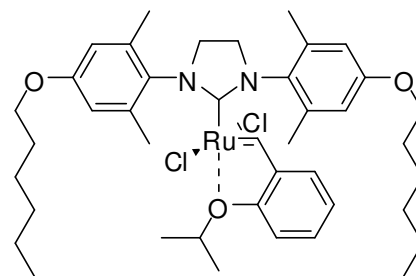


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 16.59 (s, 1H, RuCH), 7.41 (t, 1H, CH-benzylidene), 6.94 (d, 1H, CH-benzylidene), 6.78 (t, 1H, CH-benzylidene), 6.74 (d, 1H, CH-benzylidene), 6.70 (s, 4H, CH-aryl), 4.84 (sep, J = 6.0 Hz, 1H, CH-isopropyl), 4.07 (s, 4H, CH₂-imidazoline), 3.91 (t, 4H, OCH₂), 2.40 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.79 (m, 4H, CH₂), 1.24 (d, J = 6.0 Hz, 6H, CH₃-isopropyl), 1.00 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 297.4, 211.2, 158.2, 151.3, 144.4, 139.8, 128.5, 121.8, 121.3, 113.3, 111.9, 74.0, 68.7, 50.7, 29.7, 26.4, 25.1, 21.6, 20.2, 9.5 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-hexyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*-propoxy)benzylidene ruthenium(II) (**43**)**

Grubbs II catalyst **40** (230 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) was dissolved in toluene (10 mL). After addition of 2-*i*-propoxystyrene (**11**) (73 mg, 0.45 mmol, 2.0 eq) and Cu(I)Cl (67 mg, 0.68 mmol, 3.0 eq) the mixture was stirred for 60 minutes at 40 °C. Evaporation of the volatiles under reduced



43

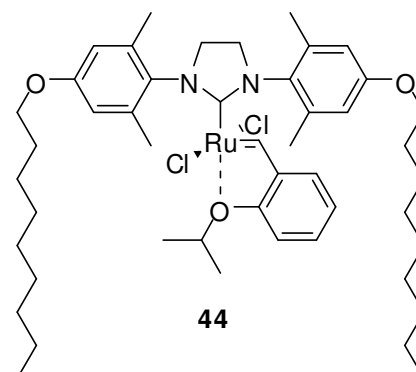
pressure and chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) afforded the grubbs-hoveyda catalyst **43** (117 mg, 0.15 mmol, 65 %) as a green powder.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 16.59 (s, 1H, RuCH), 7.42 (t, 1H, CH-benzylidene), 6.95 (d, 1H, CH-benzylidene), 6.78 (t, 1H, CH-benzylidene), 6.74 (d, 1H, CH-benzylidene), 6.70 (s, 4H, CH-aryl), 4.84 (sep, *J* = 6.0 Hz, 1H, CH-isopropyl), 4.07 (s, 4H, CH₂-imidazoline), 3.94 (t, 4H, OCH₂), 2.40 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.74 (m, 4H, CH₂), 1.41 (m, 4H, CH₂), 1.32 (m, 8H, CH₂), 1.24 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, CH₃-isopropyl), 0.86 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 296.4, 211.2, 158.2, 151.3, 144.4, 128.5, 121.9, 121.2, 113.3, 111.9, 74.0, 67.2, 50.6, 30.6, 30.0, 28.2, 26.2, 25.9, 24.7, 21.6, 20.2, 13.0 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-nonyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*-propoxy)benzylidene ruthenium(II) (**44**)**

Grubbs II catalyst **41** (165 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq) was dissolved in toluene (10 mL). After addition of 2-*i*-propoxystyrene (**11**) (48 mg, 0.30 mmol, 2.0 eq) and Cu(I)Cl (45 mg, 0.45 mmol, 3.0 eq) the mixture was stirred for 60 minutes at 40 °C. Evaporation of the volatiles



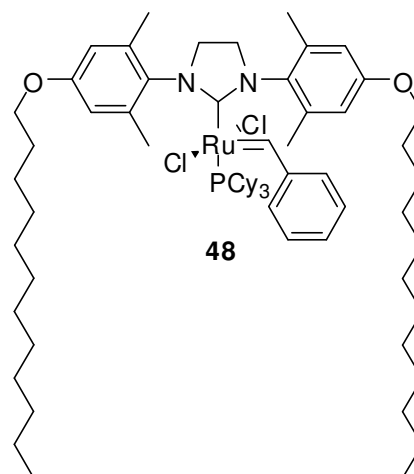
under reduced pressure and chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) afforded the grubbs-hoveyda catalyst **44** (101 mg, 0.11 mmol, 77 %) as a green powder.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 16.59 (s, 1H, RuCH), 7.42 (t, 1H, CH-benzylidene), 6.94 (d, 1H, CH-benzylidene), 6.78 (t, 1H, CH-benzylidene), 6.73 (d, 1H, CH-benzylidene), 6.70 (s, 4H, CH-aryl), 4.84 (sep, *J* = 6.0 Hz, 1H, CH-isopropyl), 4.07 (s, 4H, CH₂-imidazoline), 3.94 (t, 4H, OCH₂), 2.40 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.74 (m, 4H, CH₂), 1.42 (m, 4H, CH₂), 1.32 – 1.22 (m, 20H, CH₂), 1.23 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, CH₃-isopropyl), 0.83 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 296.4, 211.2, 158.2, 151.3, 144.4, 128.5, 121.8, 121.2, 113.3, 111.9, 74.0, 67.2, 50.6, 30.9, 28.6, 28.4, 28.3, 25.9, 25.1, 21.7, 20.2, 19.3, 18.8, 13.1 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium(II) (**48**)**

NHC-salt **47** (280 mg, 0.41 mmol, 1.5 eq) was suspended in Toluene (8 mL) and THF (4 mL). To generate the free carbene, KO^tBu (45 mg, 0.41 mmol, 1.5 eq) was added and the solution was stirred under an inert atmosphere of argon. After 5 min Grubbs I catalyst **10** (220 mg, 0.27 mmol, 1.0 eq) was added and the reaction mixture heated to 50 °C for 60 minutes. Evaporation of the volatiles under reduced



pressure and chromatography of the remaining dark solid (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) afforded the Grubbs II catalyst **48** (173 mg, 0.145 mmol, 54 %) as a dark reddish violet powder.

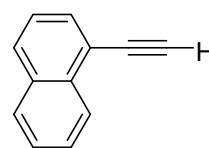
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.08 (s, 1H, RuCH), 9.00 (bs, 1H, CH-benzylidene), 7.24 (t, 1H, CH-benzyliden), 7.04 (bs, 3H, CH-benzylidene), 6.66 (s, 2H, CH-aryl), 6.38 (bs, 1H, CH-aryl), 5.48 (bs, 1H, CH-aryl), 3.86 (t, 2H, OCH₂), 3.81 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 3.51 (t, 2H, OCH₂), 2.7 – 2.3 (m, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.8 (m, 79H, Cy, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 294.2, 220.1, 158.7, 158.1, 151.4, 140.6, 138.5, 132.5, 130.2, 128.6, 127.9, 126.5, 114.2, 67.6, 67.1, 52.3, 51.4, 35.8, 35.0, 31.9, 31.7, 31.6, 31.5, 31.3, 31.2, 31.1, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 27.8, 27.7, 27.0, 26.9, 26.8, 26.6, 26.4, 26.3, 22.2, 20.2, 18.9, 14.7 ppm

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.62 ppm.

1-acetylene-naphthalene (51)

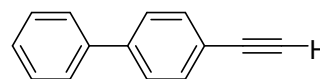
1-Bromonaphthalene (**52**) (2 g, 9.66 mmol, 1 eq, 1.34 mL), Na₂PdCl₄ (57 mg, 0.19 mmol, 0.02 eq), CuI (28 mg, 0.15 mmol, 0.015 eq) and cataCXium® F (185 mg, 0.39 mmol, 0.04 eq) were placed under Argon in a 100 mL schlenkflask. After addition of HNⁱPr₂ (30 mL) the flask was closed and stirred at 80 °C for 18 h. The resulting dark suspension was dissolved in water (200 mL) and extracted twice against MTBE (100 mL and 50 mL). The combined organic phases were dried with MgSO₄ and the residues were removed under vacuo. To deprotect the acetylene **59**, the crude dark yellow oil was dissolved in MeOH (100 mL) and stirred with KF (700 mg, 12 mmol) at ambient temperature for 20 h. After evaporation of the solvent, the remaining solid was extracted with MTBE (100 mL) and water (200 mL). The aqueous phase was washed with MTBE (50 mL) and the combined organic phase was dried with MgSO₄. The crude product was cleaned by column chromatography with cyclohexane as eluent (*R_f* = 0.42). 766 mg (5.03 mmol, 52 %) of compound **51** was obtained as a yellow oil.

**51**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (d, 1H, CH-4), 7.85 (d, 2H, CH-6, CH-9), 7.75 (d, 1H, CH-2), 7.56 (ddd, 2H, CH-8, CH-8), 7.41 (dd, 1H, CH-3), 3.47 (s, 1H, CH-acetylene) ppm.

1-acetylene-biphenyl (53)

1-Bromo-biphenyl (**54**) (4.0 g, 17.2 mmol, 1.0 eq) was dissolved in HNⁱPr₂ (60 mL) under argon. After addition of TMSA (1.85 mg, 2.67 mL, 18.9 mmol, 1.1 eq), Na₂PdCl₄ (100 mg, 0.3 mmol, 0.02 eq), CuI (60 mg, 0.26 mmol, 0.015 eq) and cataCXium® F (330 mg, 0.7 mmol, 0.04 eq), the reaction was started by sealing the flask and stirring at 80 °C for 12 h. After cooling the mixture to room temperature and Extraction with Et₂O (50 mL) against water (100 mL), the crude product was dissolved in MeOH and treated at ambient temperature with KF. Pressing the mixture through a plug of silica and active char coal, washing

**53**

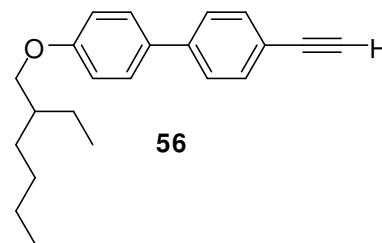
against water and removal of the solvent under reduced pressure afforded the crude product. Chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 15:1) lead to 1-acetylene-biphenyl (**53**) (2.72 g, 15.26 mmol, 89 %) as slightly yellow crystals.

¹H-NMR DSD (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 – 7.44 (m, 5H, CH-1, CH-3, CH-5), 7.40 – 7.23 (m, 4H, CH-2, CH-4), 3.03 (s, 1H, CH-acetylen) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 140.5, 139.2, 131.5, 127.8, 126.7, 126.0, 120.0, 82.5 ppm.

4-acetylen-4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl (**56**)

4'-(2-ethylhexyloxy)-1-bromobiphenyl (**62**) (6.1 g, 16.9 mmol, 1.0 eq), Na₂PdCl₄ (99 mg, 0.34 mmol, 0.02 eq), CuI (48 mg, 0.25 mmol, 0.015 eq) and cataCXium[®] F (323 mg, 0.68 mmol, 0.04 eq) were dissolved in HNⁱPr₂ (80 mL). The flask was sealed after addition of TMSA (1.824 g, 2.57 mL, 18.6 mmol, 1.1 eq) and stirred at 60 °C for 12 h. Work up procedure consisted of extraction with pentane (200 mL) against water (400 mL), washing the organic phase with water (500 mL) and drying with MgSO₄. The crude product was deprotected by treating with KF (2 g, 32 mmol, 2.0 eq) in MeOH/THF. After evaporation of the volatiles under reduced pressure and extraction with pentane and water, the product was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 30:1). 4-Acetylen-4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl (**56**) (4.36 g, 14.2 mmol, 84 %) was obtained as a brownish mass.

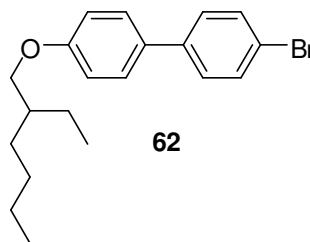


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 – 7.40 (d, d, 6H, CH-aryl), 6.89 (d, 2H, CH-aryl), 3.80 (d, 2H, OCH₂), 3.02 (s, 1H, CH-acetylene), 1.66 (m, 1H, CH), 1.44 – 1.24 (m, 8H, CH₂), 0.87 – 0.82 (t, t, 6H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 158.3, 140.3, 131.4, 127.0, 125.5, 119.2, 113.9, 82.7, 69.6, 38.4, 29.5, 28.1, 22.9, 22.0, 13.1, 10.1 ppm.

4'-(2-ethylhexyloxy)-1-bromobiphenyl (**62**)

4'-Bromo-1-hydroxybiphenyl (**57**) (5 g, 20.07 mmol, 1.1 eq), 2-ethylhexyl alcohol (**60**) (2.38 g, 2.85 mL, 18.25 mmol, 1.0 eq), PPh_3 (4.79 g, 18.25 mmol, 1.0 eq) and DIAD (3.69 g, 18.25 mmol, 1.0 eq) were dissolved in THF (250 mL). The solution was stirred at room temperature for 12 h. After removal of the volatiles under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 20:1). 4'-(2-ethylhexyloxy)-1-bromobiphenyl (**62**) (6.5 g, 18 mmol, 99 %) was obtained as a colourless mass.

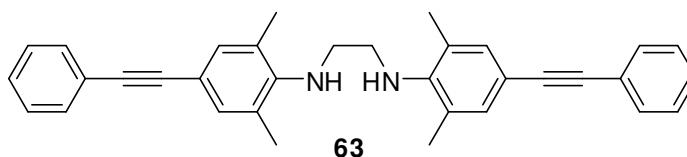


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.43 (d, 2H, CH-aryl), 7.42 (d, 2H, CH-aryl), 7.38 (d, 2H, CH-aryl), 6.90 (d, 2H, CH-aryl), 3.79 (d, 2H, OCH_2), 1.66 (m, 1H, CH), 1.44 – 1.24 (m, 8H, CH_2), 0.87 – 0.81 (t, t, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 158.3, 138.8, 131.1, 130.7, 127.2, 126.9, 119.7, 113.9, 69.6, 38.4, 29.5, 28.1, 25.9, 22.9, 22.0, 13.1, 10.1 ppm.

N,N'-bis(2,6-dimethyl-4-(2-phenylacetylene)phenyl)ethane-1,2-diamine (**63**)

Diamine (**49**) (2 g, 4.7 mmol, 1 eq), Na_2PdCl_4 (55 mg, 0.19 mmol, 0.04 eq), CuI (27 mg, 0.14 mmol, 0.03 eq)



and cataCXium[®] F (180 mg, 0.38 mmol, 0.08 eq) were placed in an 25 mL Schlenktube under Argon and dissolved in HN^iPr_2 (15 mL). After addition of phenylacetylen (**50**) (1.05 g, 1.13 mL, 10.3 mmol, 2.2 eq), the tube was sealed

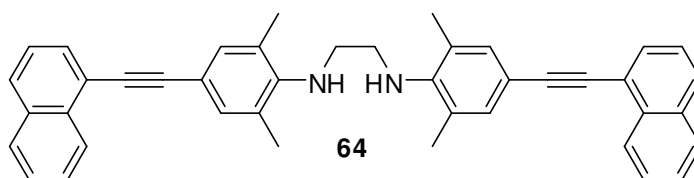
and stirred at 80 °C for 20 h. After cooling the reaction to room temperature, the mixture was dissolved in dichloromethane (100 mL) and extracted 5 times against water (5* 50 mL). The aqueous phase was washed against dichloromethane (20 mL) and the combined organic phases were dried with saturated aqueous NaCl-solution (50 mL) and MgSO₄. After evaporating of the solvent in vacuo, the crude product was purified by column chromatography, using a mixture of cyclohexane and ethylacetate (10:1 to 1:1). Compound **63** was obtained as a brownish-yellow crystalline solid (1.36 g, 2.9 mmol, 62 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, 4H, CH-oPh), 7.31 (m, 6H, CH-mPh, pPh), 7.20 (s, 4H, CH-aryl), 3.46 (bs, 2H, NH), 3.24 (s, 4H, NCH₂), 2.29 (s, 12H, CH₃-aryl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 146.8, 132.7, 131.8, 129.3, 128.9, 124.2, 116.4, 90.3, 88.4, 49.1, 19.0 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-naphthyl-1-acetylene)phenyl)ethane-1,2-diamine (64)**

Diamine **49** (1 g, 2.35 mmol, 1 eq), acetylene (**51**) (0.75 g, 4.93 mmol, 2.1 eq), Na₂PdCl₄ (28 mg, 0.095 mmol, 0.04 eq),



CuI (14 mg, 0.07 mmol, 0.03 eq) and cataCXium[®] F (90 mg, 0.19 mmol, 0.08 eq) were placed in a 100 mL Schlenkflask under argon. The solids were dissolved in HNⁱPr₂ (30 mL), the flask was closed and the solution stirred at 80 °C for 19 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the dark suspension was diluted in water (100 mL) and extracted twice with Et₂O (100 mL and 50 mL). The organic phase was washed with saturated aqueous NaCl-solution and dried with MgSO₄. The volatiles were removed under reduced pressure and the crude product was chromatographed on silica gel with cyclohexane and ethylacetate

(2:1) as eluent. 1.05 g (1.85 mmol, 79 %) of product **64** was obtained as a dark brown fluorescent oil.

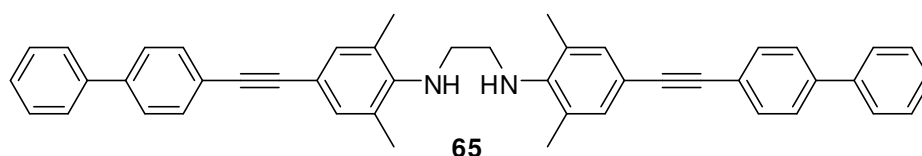
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.35 (d, 2H, CH-4Nph), 7.78 – 7.33 (m, 12H, CH-Nph), 7.24 (s, 4H, CH-aryl), 3.38 (bs, 2H, NH), 3.20 (s, 4H, NCH₂), 2.24 (s, 12H, CH₃-aryl) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 145.5, 132.3, 131.3, 130.8, 130.6, 128.8, 127.4, 127.2, 126.7, 126.2, 125.3, 125.1, 120.4, 115.0, 47.6, 17.5 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-biphenylacetylene)phenyl)ethane-1,2-diamine (65)**

Diamine **49**

(1.21 g,
2.83 mmol, 1

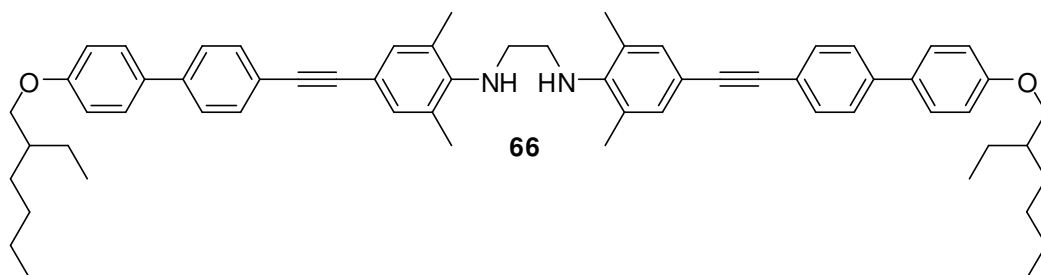


eq), acetylene (**53**) (1.06 g, 5.94 mmol, 2.1 eq), Na₂PdCl₄ (33 mg, 0.011 mmol, 0.04 eq), CuI (16 mg, 0.08 mmol, 0.03 eq) and cataCXium® F (108 mg, 0.23 mmol, 0.08 eq) were placed in a 100 mL Schlenkflask under argon. The solids were dissolved in HNⁱPr₂ (30 mL), the flasked was closed and the solution stirred at 80 °C for 19 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the dark suspension was diluted in water (100 mL) and extracted twice with Et₂O (100 mL and 50 mL). The organic phase was washed with saturated aqueous NaCl-solution and dried with MgSO₄. The volatiles were removed under reduced pressure and the crude product was chromatographed on silica gel with cyclohexane and ethylacetate (2:1) as eluent. 1.05 g (1.85 mmol, 79 %) of product **64** was obtained as a dark brown fluorescent oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 - 7.55 (m, 12H, CH-Bph), 7.43 (t, 4H, CH-Bph), 7.23 (t, 2H, CH-Bph), 7.13 (s, 4H, CH-aryl), 3.46 (bs, 2H, NH), 3.24 (s, 4H, NCH₂), 2.25 (s, 12H, CH₃-aryl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 147.5, 141.6, 133.4, 132.9, 132.8, 129.9, 128.6, 128.1, 123.8, 117.2, 91.7, 89.1, 49.7, 19.7 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl)acetylene)phenyl)ethane-1,2-diamine (66)**



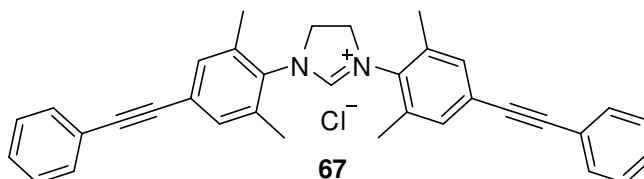
4-Acetylen-4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl (**56**) (1.47 g, 4.81 mmol, 2.05 eq), diamine (**49**) (1.0 g, 2.35 mmol, 1.0 eq), Na_2PdCl_4 (28 mg, 0.09 mmol, 0.04 eq), CuI (13 mg, 0.07 mmol, 0.03 eq) and cataCXium[®] F (90 mg, 0.19 mmol, 0.08 eq) were dissolved in HN^iPr_2 (40 mL). The flask was sealed and stirred at 80 °C for 12 h. The mixture was cooled to room temperature and diluted with 2N NaOH (100 mL). Extraction with DCM (100 mL) against additional water (100 mL), drying with MgSO_4 and evaporation of the solvent afforded the crude product. Purification consisted of column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 4:1, 1 % TEA) afforded the acetylene-diamine **66** (1.88 g, 2.14 mmol, 91 %) as orange-brown shiny crystals.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 - 7.49 (d, d, 8H, CH-Bph), 7.23 (d, 4H, CH-Bph), 7.21 (s, 4H, CH-aryl), 6.96 (d, 4H, CH-Bph), 3.89 (d, 4H, OCH_2), 3.46 (bs, 2H, NH), 3.22 (s, 4H, NCH_2), 2.22 (s, 12H, CH_3 -aryl), 1.74 (m, 2H, CH), 1.57 – 1.25 (m, 16H, CH_2), 0.94 – 0.85 (t, t, 12H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 159.3, 146.3, 140.2, 132.3, 131.8, 131.4, 128.9, 128.0, 126.4, 116.2, 114.9, 90.3, 88.1, 70.6, 48.6, 39.4, 30.6, 29.1, 23.9, 23.1, 18.6, 14.1, 11.1 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-phenylacetylene)phenyl)imidazolinium chloride (67)**

In a 100 mL Schlenkflask were placed diamine **63** (1.36 g, 2.9 mmol, 1 eq) and NH₄Cl (235 mg, 4.4 mmol, 1.5 eq). After



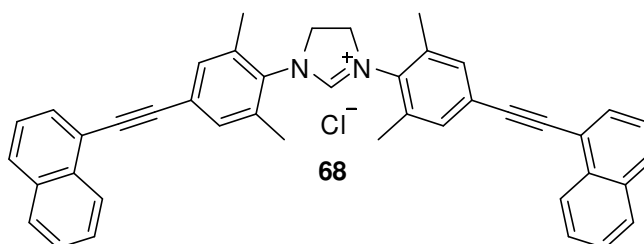
suspending the solids in HC(OEt)₃ (5 mL) the mixture was stirred at 120 °C for 19 h. By addition of small amounts of MTBE to the cooled reaction mixture, the imidazolinium salt **67** precipitated as a light brown powder. After drying the salt in vacuo 1.02 g of compound **72** (1.98 mmol, 68 %) were obtained.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.31 (s, 1H, CH-imidazolin), 7.58 (m, 4H, CH-Ph), 7.51 (s, 4H, CH-aryl), 7.44 (m, 6H, CH-Ph), 4.56 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 2.45 (s, 12H, CH₃-aryl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 160.7, 137.0, 134.0, 132.0, 131.8, 129.5, 129.2, 124.2, 122.2, 91.0, 88.6, 51.3, 17.7 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-naphthyl-1-acetylene)phenyl)imidazolinium chloride (68)**

Naphthyl-acetylen-diamine **64** (1.34 g, 2.36 mmol, 1.0 eq) and NH₄Cl (190 mg, 3.53 mmol, 1.5 eq) were suspended on HC(OEt)₃ (5 mL). The mixture



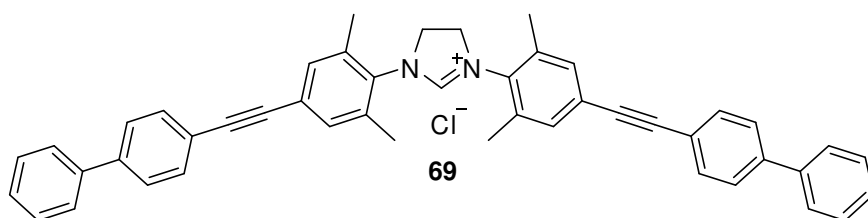
was stirred at 100 °C for 12 h. After cooling the reaction mixture to room temperature the product was omitted by addition of Et₂O and filtration. The NHC-salt **68** (1.37 g, 2.23 mmol, 95 %) was obtained as slightly brownish fine crystals.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.30 (s, 1H, CH-imidazolin), 8.32 (d, 2H, CH-Naph), 7.89 (d, 2H, CH-Naph), 7.85 (s, 4H, CH-aryl), 7.72 – 7.37 (m, 10H, CH-Naph), 4.55 (s, 4H, NCH₂), 2.45 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, d₆-DMSO): δ = 155.1, 130.6, 126.3, 123.7, 122.8, 121.5, 120.0, 119.7, 114.1, 87.2, 83.4, 45.7, 12.0 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-biphenylacetylene)phenyl)imidazolinium chloride (69)**

Biphenyl-acetylen-
diamine **65** (1.60 g,
2.57 mmol, 1.0 eq)
and NH₄Cl
(280 mg,



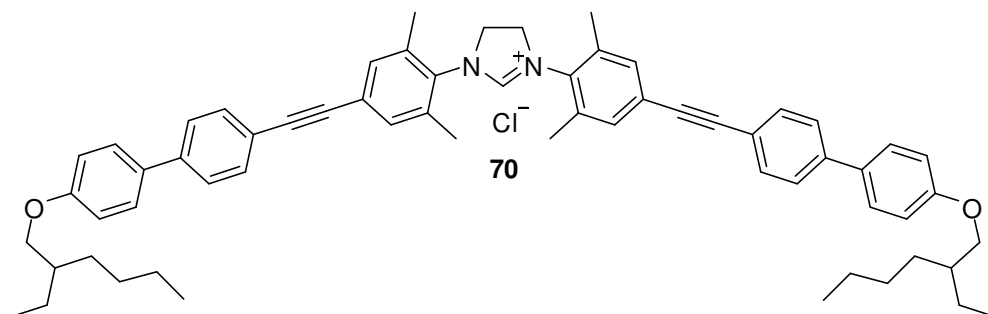
5.20 mmol, 2.0 eq) were suspended on HC(OEt)₃ (25 mL). The mixture was stirred at 100°C for 12 h. After cooling the reaction mixture to room temperature the product was omitted by addition of MTBE and filtration. The NHC-salt **69** (1.392 g, 2.09 mmol, 81 %) was obtained as slightly brownish fine crystals.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.24 (s, 1H, CH-imidazolin), 7.70 – 7.61 (m, 12H, CH-Bph), 7.47 (s, 4H, CH₂-aryl), 7.39 (m, 4H, CH-Bph), 4.56 (s, 4H, NCH₂), 2.43 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 159.3, 139.2, 134.6, 131.6, 130.6, 130.0, 126.3, 123.7, 122.8, 121.5, 120.0, 119.7, 114.1, 89.1, 84.1, 49.5, 15.7 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl)acetylene)phenyl)imidazolinium chloride (70)**

(2-Ethyl-hexyl-
oxy)-biphenyl-
acetylen-
diamine **66**
(1.80 g,
2.05 mmol,



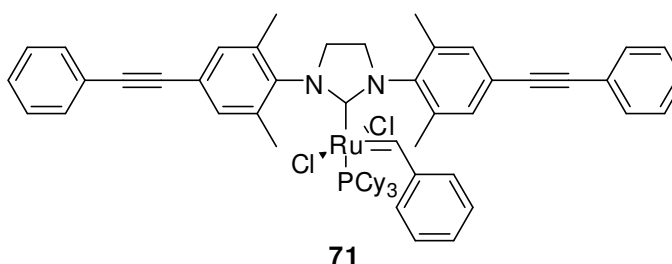
1.0 eq) and NH_4Cl (220 mg, 4.10 mmol, 2.0 eq) were suspended on $\text{HC}(\text{OEt})_3$ (5 mL). The mixture was stirred at 100°C for 12 h. After cooling the reaction mixture to room temperature the product was omitted by addition of EtOH, cooling to 0°C and filtration. The NHC-salt **70** (0.90 g, 0.97 mmol, 47 %) was obtained as slightly yellow fine crystals.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 9.86 (s, 1H, CH-imidazolin), 7.55 – 7.46 (d, d, 8H, CH-Bph), 7.50 (s, 4H, CH_2 -aryl), 6.95 (d, 4H, CH-Bph), 4.56 (s, 4H, NCH_2), 3.88 (OCH_2), 2.40 (s, 12H, CH_3), 1.74 (m, 2H, CH), 1.52 – 1.32 (m, 16H, CH_2), 0.96 – 0.90 (t, t, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 158.4, 140.1, 134.8, 131.6, 131.1, 127.0, 125.5, 124.7, 119.7, 113.9, 90.4, 87.5, 50.9, 38.4, 29.5, 28.1, 22.9, 22.0, 17.1, 13.1, 10.1 ppm.

benzylidene-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-phenylacetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium (II) (71)

NHC-salt **67** (376 mg,
0.729 mmol, 1.5 eq) was
dissolved in toluene (20 mL)
and deprotonated by addition
of KO^tBu (109 mg,



0.972 mmol, 2 eq) at room temperature. After 5 min Grubbs I catalyst **10**

(400 mg, 0.486 mmol, 1.0 eq) was added, the flask sealed and stirred at 50 °C for 45 minutes. Cooling to room temperature and evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded the crude product. This was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 – 1:1) to yield the grubbs II catalyst **71** (242 mg, 0.237 mmol, 49 %) as a brownish red powder.

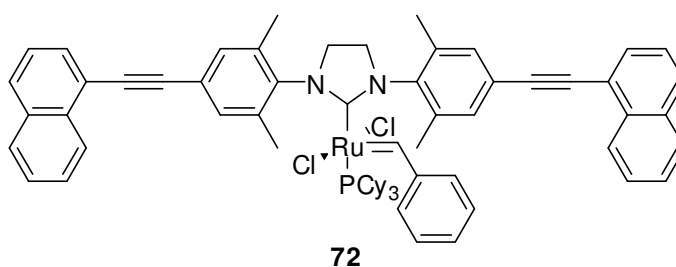
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.09 (s, 1H, RuCH), 8.98 (bs, 1H, CH-benzylidene), 7.57 – 7.11 (m, 18H, CH), 6.42 (bs, 2H, CH-aryl), 4.01 – 3.80 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 2.8 – 2.2 (m, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.8 (m, 33H, Cy) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 293.1, 220.1, 157.7, 157.1, 140.2, 138.0, 131.5, 129.3, 127.7, 126.9, 125.5, 113.3, 92.1, 91.7, 88.0, 87.6, 51.3, 50.4, 30.7, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3, 30.1, 28.7, 28.3, 26.8, 26.7, 26.6, 26.0, 25.9, 25.6, 25.4, 25.2, 22.8, 20.0, 18.4, 16.9 ppm

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 29.28 ppm.

benzylidene-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-naphthyl-1-acetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium (II) (72**)**

NHC-salt **68** (235 mg, 0.38 mmol, 1.5 eq) was dissolved in toluene/THF (10 mL / 10 mL) and deprotonated by addition of



KO^tBu (45 mg, 0.40 mmol, 1.5 eq) at room temperature. After 30 min Grubbs I catalyst **10** (210 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) was added, the flask sealed and stirred at 50 °C for 3 h. Cooling to room temperature and evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded the crude product. This was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 – 2:1) to yield the grubbs II catalyst **72** (213 mg, 0.19 mmol, 76 %) as a brownish red powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.16 (s, 1H, RuCH), 8.98 (bs, 1H, CH-benzylidene), 8.32 (d, 2H, CH-Naph), 7.79 – 7.16 (m, 20H, CH), 7.04 (bs, 3H, CH-benzylidene), 6.94 (s, 2H, CH-aryl), 6.42 (bs, 2H, CH-aryl), 4.01 – 3.80 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 2.8 – 2.2 (m, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.8 (m, 33H, Cy) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 295.6, 221.1, 150.2, 138.6, 136.6, 136.1, 132.2, 131.6, 131.2, 130.9, 129.3, 127.7, 126.9, 125.5, 113.3, 93.4, 92.9, 87.2, 86.4, 51.0, 50.3, 30.7, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3, 30.1, 28.7, 28.3, 26.8, 26.7, 26.6, 26.0, 25.9, 25.6, 25.4, 25.2, 22.8, 20.0, 18.0, 17.7, 17.3 ppm

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.66 ppm.

benzylidene-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-biphenylacetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium (II) (73)

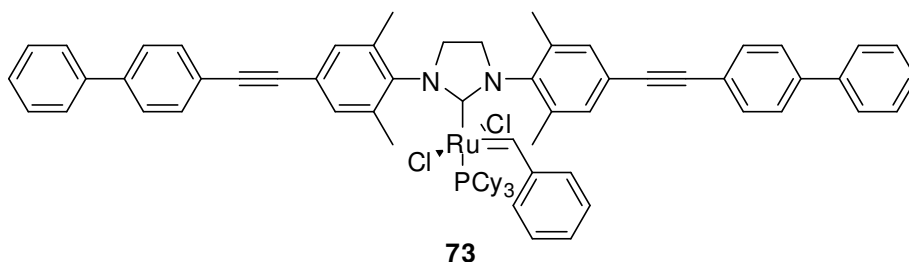
NHC-salt **69**

(487 mg,

0.73 mmol,

1.5 eq) was

dissolved in



toluene/THF (10 mL/5 mL) and deprotonated by addition of KO^tBu (110 mg, 0.97 mmol, 2.0 eq) at room temperature. After 30 min Grubbs I catalyst **10** (210 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) was added, the flask sealed and stirred at 50°C for 45 minutes. Cooling to room temperature and evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded the crude product. This was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 – 1:1) to yield the grubbs II catalyst **73** (443 mg, 0.40 mmol, 81 %) as a brownish red powder.

Grubbs II catalyst **73** was used without further analysis for synthesis of grubbs-hoveyda **77**.

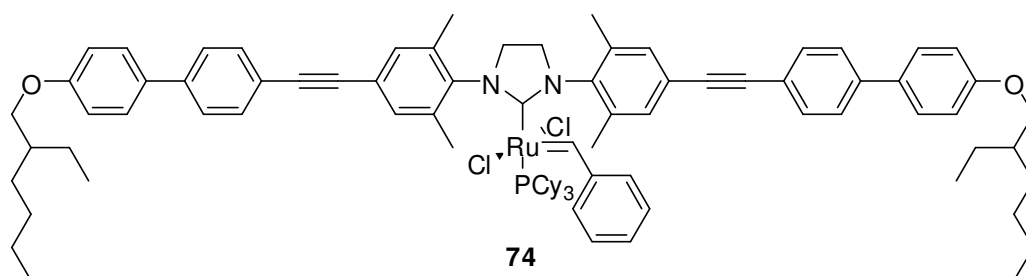
benzylidene-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl)-acetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium (II) (74)

NHC-salt

70

(431 mg,
0.47 mmol,
2.0 eq)

was



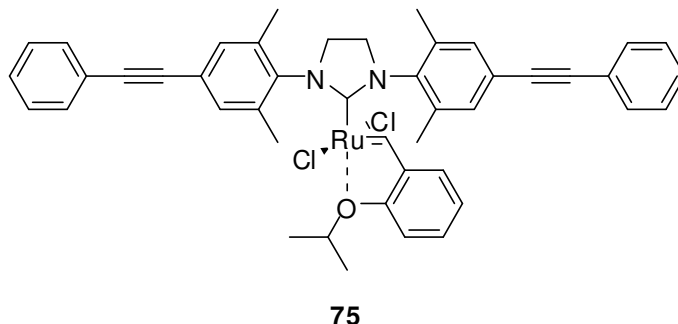
dissolved in toluene/THF (20 mL/10 mL) and deprotonated by addition of KO^tBu (65 mg, 0.58 mmol, 2.5 eq) at room temperature. After 15 min Grubbs I catalyst **10** (192 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) was added, the flask sealed and stirred at 50 °C for 2 h. Cooling to room temperature and evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded the crude product. This was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) to yield the grubbs II catalyst **74** (249 mg, 0.17 mmol, 76 %) as a dark pink powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 19.12 (s, 1H, RuCH), 8.93 (bs, 1H, CH-benzylidene), 7.51 – 6.90 (m, 21H, CH), 6.04 (bs, 2H, CH), 3.97 – 3.82 (bs, 4H, CH₂-imidazolin), 2.7 – 0.8 (m, 69H, CH₃-aryl, CH, CH₂, CH₃, Cy) ppm.

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 29.19 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-phenylacetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*-propoxy)benzylidene ruthenium (II) (**75**)**

Grubbs II catalyst **71** (242 mg, 0.237 mmol, 1.0 eq) was dissolved in toluene (20 mL) and stirred at 50°C. After addition of propoxystyrene **11** (77 mg, 80 μ L, 0.474 mmol, 2.0 eq) and CuCl (70 mg, 0.711 mmol, 3 eq) the flask



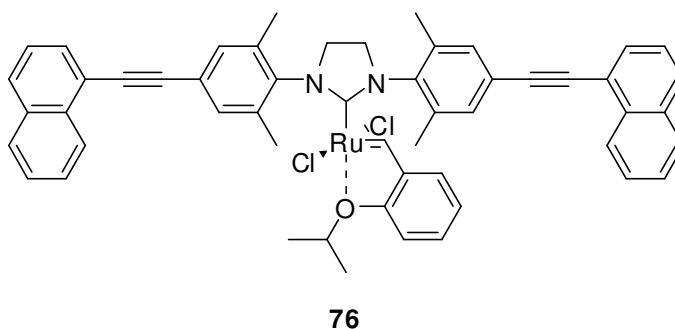
was sealed and stirred for 60 minutes. Cooling to room temperature, evaporation of the volatiles under reduced pressure and column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 2:1) afforded grubbs-hoveyda catalyst **75** (181 mg, 0.227 mmol, 96 %) as a green solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 16.55 (s, 1H, RuCH), 7.59 – 7.53 (m, 10H, CH), 7.42 (s, 4H, CH), 6.98 (d, 1H, CH), 6.83 – 6.73 (m, 3H, CH), 4.86 (sep, 1H, CH-isopropyl), 4.12 (s, 4H, NCH₂), 2.42 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.22 (d, 6H, CH₃-isopropyl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 295.3, 211.4, 151.4, 144.3, 138.7, 130.8, 128.9, 123.1, 121.4, 121.1, 111.9, 90.0, 88.7, 74.3, 50.5, 29.9, 25.9, 18.3 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-naphthyl-1-acetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*-propoxy)benzylidene ruthenium (II) (**76**)**

Grubbs II catalyst **72** (110 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) was dissolved in toluene/THF (10 mL/5 mL) and stirred at 50°C. After addition of propoxystyrene **11** (25 mg, 30 μ L,



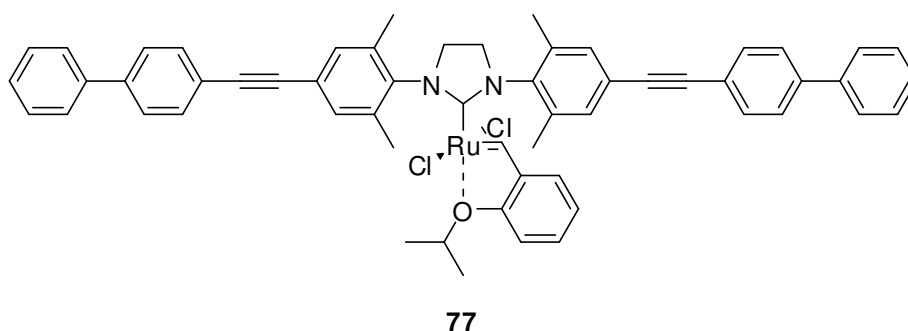
0.15 mmol, 1.5 eq) and CuCl (20 mg, 0.20 mmol, 2 eq) the flask was sealed and stirred for 90 minutes. Cooling to room temperature, evaporation of the volatiles under reduced pressure and column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) afforded grubbs-hoveyda catalyst **76** (65 mg, 0.07 mmol, 72 %) as a green solid.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 16.53 (s, 1H, RuCH), 8.40 (d, 2H, CH), 7.80 – 7.73 (m, 6H, CH), 7.57 – 7.39 (m, 10H, CH), 7.00 (d, 1H, CH), 6.83 – 6.63 (m, 3H, CH), 4.91 (sep, 1H, CH-isopropyl), 4.16 (s, 4H, NCH₂), 2.51 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.26 (d, 6H, CH₃-isopropyl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 295.3, 211.4, 152.5, 145.3, 133.3, 132.4, 131.9, 130.5, 129.9, 129.0, 128.4, 126.9, 126.2, 125.3, 124.2, 123.1, 122.5, 120.8, 112.9, 93.9, 88.3, 75.3, 51.5, 27.2, 25.9, 19.5 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-biphenylacetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*-propoxy)benzylidene ruthenium (II) (**77**)**

Grubbs catalyst **73** (260 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) was dissolved in



toluene/THF (10 mL/5 mL) and stirred at 50 °C. After addition of propoxy-styrene **11** (57 mg, 60 μL, 0.35 mmol, 1.5 eq) and CuCl (46 mg, 0.46 mmol, 2 eq) the flask was sealed and stirred for 90 minutes. Cooling to room temperature, evaporation of the volatiles under reduced pressure and column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 – 1:1) afforded grubbs-hoveyda catalyst **77** (170 mg, 0.18 mmol, 78 %) as a green solid.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 16.51 (s, 1H, RuCH), 7.60 – 7.53 (m, 12H, CH), 7.44 – 7.27 (m, 10H, CH), 6.98 (d, 1H, CH), 6.83 – 6.73 (m, 3H, CH), 4.86 (sep, 1H, CH-isopropyl), 4.13 (s, 4H, NCH₂), 2.47 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.22 (d, 6H, CH₃-isopropyl) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 295.3, 211.4, 151.4, 144.3, 140.1, 139.3, 138.7, 131.3, 130.8, 128.9, 127.9, 126.7, 126.1, 123.1, 121.4, 121.1, 111.9, 90.0, 88.7, 74.3, 50.5, 29.9, 25.9, 18.3 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(2-(4'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl)-acetylene)phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-(2-*i*-propoxy)benzylidene ruthenium (II) (78)**

Grubbs II

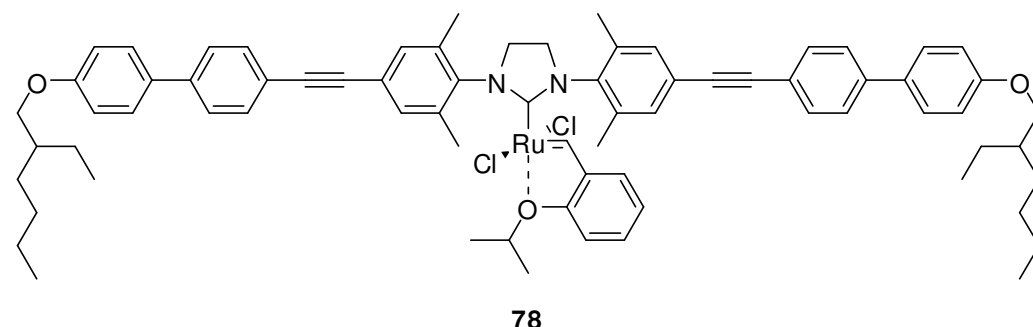
catalyst **74**

(396 mg,

0.28 mmol,

1.0 eq) was

dissolved in



78

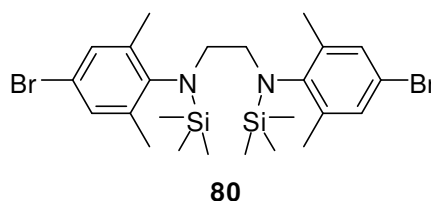
toluene (30 mL) and stirred at 50 °C. After addition of propoxy-styrene **11** (90 mg, 100 μ L, 0.55 mmol, 1.0 eq) and CuCl (83 mg, 0.84 mmol, 3 eq) the flask was sealed and stirred for 90 minutes. Cooling to room temperature, evaporation of the volatiles under reduced pressure and column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 – 1:1) afforded grubbs-hoveyda catalyst **78** (308 mg, 0.26 mmol, 91 %) as a green solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 16.07 (s, 1H, RuCH), 7.55 – 7.33 (m, 12H, CH), 7.18 (s, 4H, CH), 6.91 (d, 4H, CH), 6.97 – 6.72 (m, 4H, CH), 4.85 (sep, 1H, CH-isopropyl), 4.09 (s, 4H, NCH₂), 3.82 (d, 4H, OCH₂), 2.46 (bs, 12H, CH₃-aryl), 1.74 – 1.18 (m, 22H, CH₂, CH₃-isopropyl), 0.89 – 0.83 (t, t, 12H, CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 292.1, 211.6, 158.4, 151.4, 144.3, 139.9, 131.5, 130.8, 130.6, 127.0, 125.5, 123.2, 122.1, 121.5, 120.3, 113.9, 111.9, 90.0, 88.7, 69.6, 50.5, 38.4, 29.9, 29.5, 28.1, 26.2, 25.9, 24.9, 22.9, 22.1, 20.2, 20.1, 13.1, 10.1 ppm.

***N,N'*-bis(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-ethane-1,2-diamine (**80**)**

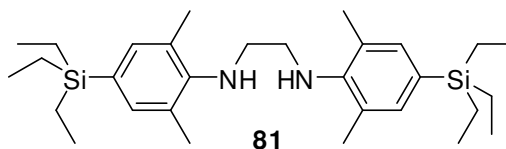
Bromo-diamine **49** (5.0 g, 11.7 mmol, 1.0 eq) was dissolved in THF (100 mL) and cooled to 0°C. *n*-BuLi (11 mL 2.5 M in hexane, 26.91 mmol, 2.3 eq) was added dropwise via



canula and the solution stirred for 2 h at ambient temperature. Afterward TMSCl (2.92 g, 26.9 mmol, 2.3 eq) was added at room temperature. Cooling to 0°C and stirring for additional 12 h finished the reaction. Evaporation of the solvent under reduced pressure and addition of pentane (80 mL) afforded a clear solution. This solution was brought to a 2nd dry flask via syringe. Drying in vacuo afforded TMS-protected diamine **80** (6.64 g, 11.63 mmol, 99 %) as colourless crystals. The product was used without analyses for next reaction step.

***N,N'*-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-phenyl)ethane-1,2-diamine (**81**)**

TMS-protected diamine **80** (6.64 g, 11.63 mmol, 99 %) was dissolved in THF (100 mL). *t*BuLi (17.83 mL 1.5 M in hexane,



26.75 mmol, 2.3 eq) was added via syringe at -78°C. After warming to room temperature (90 min) the solution was cooled again to -78°C and $\text{Et}_3\text{SiSO}_2\text{CF}_3$ (7.07 g, 26.75 mmol, 2.3 eq) was added. The mixture warmed to room temperature over a period of 12 h. Slow addition of water (150 mL) and extraction with DCM (2* 50 mL), drying with MgSO_4 and evaporation of the volatiles in

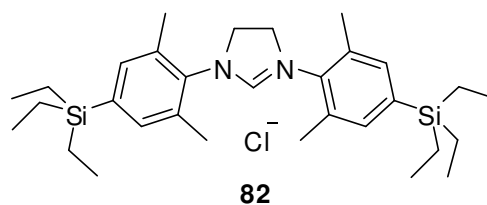
vacuo afforded *N,N'*-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-phenyl)ethane-1,2-diamine (**81**) (5.15 g, 10.36 mmol, 89 %) without further purification.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 (s, 4H, CH), 3.89 (bs, 2H, NH), 3.34 (s, 4H, NCH₂), 2.32 (s, 12H, CH₃-aryl), 0.98 (t, 18H, CH₃), 0.77 (q, 12H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.4, 133.9, 127.8, 127.1, 47.2, 17.3, 6.2, 2.2 ppm.

***N,N'*-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-phenyl)imidazolinium chloride (**82**)**

N,N'-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-phenyl)ethane-1,2-diamine (**81**) (2.07 g, 4.17 mmol, 1.0 eq) and NH₄Cl (245 mg, 4.58 mmol, 1.1 eq) were suspended in



HC(OEt)₃ (10 mL). Stirring at 120 °C for 12 h, cooling to room temperature and extraction with DCM (2* 80 mL) against water (100 mL) afforded *N,N'*-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-phenyl)imidazolinium chloride (**82**) (2.11 g, 3.88 mmol, 93 %).

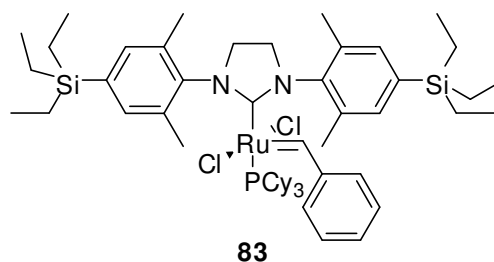
¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.04 (s, 1H, CH-imidazolin), 7.29 (s, 4H, CH), 4.47 (s, 4H, NCH₂), 2.38 (s, 12H, CH₃-aryl), 0.92 (t, 18H, CH₃), 0.78 (q, 12H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, d₆DMSO): δ = 157.7, 137.2, 133.5, 131.9, 126.7, 48.5, 14.5, 4.9, 0.7 ppm.

benzylidene-*N,N'*-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-phenyl)imidazolin-2-ylidene-dichloro-tricyclohexylphosphino ruthenium(II) (83**)**

N,N'-(2,6-dimethyl-4-triethylsilyl-

phenyl)imidazolinium chloride (**82**) (130 mg, 0.24 mmol, 1.2 eq) and KO^tBu (27 mg, 0.24 mmol, 1.2 eq) were dissolved in toluene (6 mL) and THF (3 mL). After



addition of grubbs I catalyst **10** (165 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) and stirring at 60 °C for 60 minutes, the solution turned from pink to brownish red. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 20:1) afforded grubbs II catalyst **83** (65 mg, 0.062 mmol, 26 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 19.04 (s, 1H, RuCH), 7.27 – 7.21 (m, 4H, CH), 7.24 (s, 4H, CH-aryl), 6.98 (bs, 1H, CH), 3.91 (m, 4H, CH₂-imidazolin), 2.62 (s, 12H, CH₃-aryl), 2.1 – 0.5 (m, 63H, CH₂, CH₃, Cy) ppm.

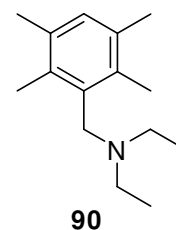
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 294.7, 218.0, 150.9, 140.1, 139.2, 136.4, 135.1, 133.9, 133.2, 127.2, 127.0, 51.2, 50.4, 34.7, 30.9, 30.7, 27.9, 26.6, 26.0, 25.9, 25.4, 19.1, 17.8, 6.6, 2.5 ppm

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 26.28 ppm.

6.2.2 Combined olefinmetathesis and organophilic nano-filtration: precursors, ligands and complexes

1-(diethylaminomethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (90**)**

2,3,5,6-Tetramethyl-benzylbromide (**86**) (7.2 g, 32 mmol, 1.0 eq) was dissolved in HNEt₂ (180 mL) at RT and stirred for 5 h. The volatiles were removed under reduced pressure and the crude product treated with saturated NaHCO₃-solution (200 mL).

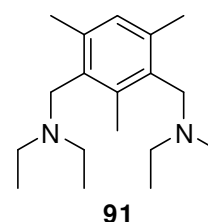


Extraction with MTBE (2* 100 mL) afforded 1-(diethylaminomethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (**90**) (7.02 g, 32 mmol, 99 %) as a colourless powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.92 (s, 1H, CH_{Ar}), 3.23 (s, 2H, CH₂-benzyl), 2.49 (q, 4H, CH₂-ethyl), 2.28 (s, 6H, o-CH₃), 2.24 (s, 6H, m-CH₃), 1.03 (t, 6H, CH₃-ethyl) ppm.

2,4-bis(diethylaminomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**91**)

2,4-bis(bromomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**87**) (27.3 g, 89.2 mmol) was dissolved in HNEt₂ (280 mL) and stirred for 5 h at RT. Evaporation of the remaining HNEt₂ under reduced pressure, washing with saturated NaHCO₃-solution and MTBE afforded 2,4-bis(diethylaminomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**91**) (25.9 g, 89.1 mmol, 99 %) as a colourless powder.



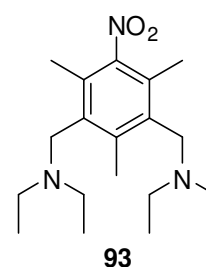
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.79 (s, 1H, CH-aryl), 3.53 (s, 3H, CH₃-aryl), 2.46 (q, 4H, CH₂-ethyl), 2.45 (s, 8H, CH₂-benzyl), 2.33 (s, 6H, CH₃-aryl), 0.99 (t, 12H, CH₃-ethyl) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.9, 136.4, 133.9, 52.3, 46.2, 20.5, 16.0, 12.2 ppm.

HR-MS: calculated for C₁₉H₃₄N₂: 290.2722 g/mol, found: 290.2727 g/mol.

3,5-bis(diethylamino)-2,4,6-trimethyl-nitrobenzene (**93**)

2,4-bis(diethylaminomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**91**) (2.31 g, 7.95 mmol) was given to a mixture of conc. H₂SO₄ (9 mL, 16.56 g, 169 mmol) and fum. HNO₃ (96 mL, 9.12 g, 145 mmol) at 0°C in small portions. The mixture was stirred for 30 minutes



and diluted afterwards slowly with NaOH (19.32 g, 483 mmol in 200 mL water). Extraction with MTBE (2* 150 mL), drying with MgSO₄ and evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded 3,5-bis(diethylamino)-2,4,6-trimethylnitrobenzene (**93**) (2.66 g, 7.93 mmol, 99 %) as yellow crystals.

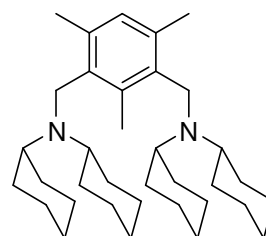
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.57 (s, 4H, CH₂-benzyl), 2.48 (s, 3H, CH₃-aryl), 2.46 (q, 8H, NCH₂), 2.27 (s, 6H, CH₃-aryl), 1.00 (t, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.3, 140.8, 135.5, 126.9, 52.3, 46.1, 16.5, 14.5, 12.0 ppm.

ESI-MS: m/z = 336 (M^{•+}), 303 (M^{•+} - Et⁺), 263 (M^{•+} - NEt₂⁺), 230 (M^{•+} - Et⁺, - NEt₂⁺), 190 (M^{•+} - 2* NEt₂⁺) u.

2,4-bis(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**94**)

A mixture of 2,4-bis(bromomethyl)-1,3,5-trimethylbenzene (**87**) (9.3 g, 30.4 mmol, 1 eq) and dicyclohexylamine (28 g, 152 mmol, 31 mL, 5 eq) was dissolved in 200 mL cyclohexane and stirred at 100 °C for a period of 3 days. After cooling the reaction mixture to room temperature and evaporation of the solvent in vacuo, the crude product was



94

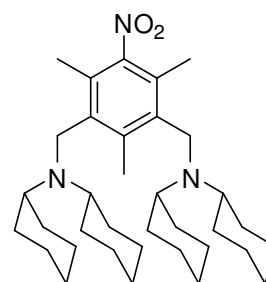
treated with NaOH-solution (2N) and extracted with dichloromethane. The organic phase was dried with MgSO₄ and the residues were removed under reduced pressure. To purify the remaining colourless product, MeOH (100 mL) were added and the suspension was stirred vigorously. Filtration, washing with MeOH and drying in vacuo afforded product **94** (11.05 g, 21.8 mmol, 72 % yield) as a fine colourless powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.74 (s, 1H, CH_{aryl}), 3.75 (s, 4H, CH_{2-aryl}), 2.45 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.37 (m, 4H, CH_{cyclohexyl}), 2.33 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.71 - 0.97 (m, 40H, CH_{2-cyclohexyl}) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 139.3, 136.3, 134.5, 129.8, 56.4, 44.1, 32.2, 26.3, 25.1, 20.4, 15.6 ppm.

3,5-bis(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-nitrobenzene (**95**)

Concentrated sulfuric acid (21 mL) and fuming HNO_3 (15 mL) were mixed at 0°C . The benzylamine **94** (11.0 g, 21.7 mmol) was added in small portions while keeping the temperature at 0°C . The mixture was kept at 0°C for one additional hour and then neutralized with NaOH-solution (2N). The pH was raised to 9-10 and the mixture extracted twice with dichloromethane (200 mL). After drying with MgSO_4 and evaporation of the remaining solvent, nitrobenzene **95** (11.43 g, 20.7 mmol, 95 % yield) was obtained as a light yellow powder.



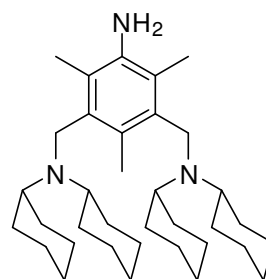
95

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.80 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-aryl}$), 2.50 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.34 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{cyclohexyl}}$), 2.27 (s, 6H, *o*- CH_3), 1.75 – 0.97 (m, 40H, $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 152.3, 141.2, 136.0, 126.9, 56.7, 44.4, 32.2, 26.2, 24.9, 16.0, 14.3 ppm.

3,5-bis(*N,N*-dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-aniline (**96**)

Nitrobenzene **95** (11.4 g, 20.66 mmol, 1 eq) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18.6 g, 82.6 mmol, 4 eq) were suspended in conc. HCl (200 mL) and acetic acid (100 mL). The reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h. After cooling to room temperature and neutralizing with NaOH (120 g with 500 mL ice), the pH was raised to 9-10 and the mixture extracted with MTBE (2 * 400 mL). The aqueous phase was



96

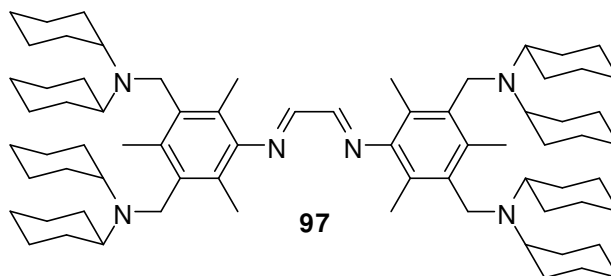
washed with MTBE (200 mL) and the combined organic phases with water (1 L) and dried with MgSO_4 . After evaporation of the solvent and drying in vacuo, aniline **96** (10.0 g, 19.16 mmol, 93 % yield) was obtained as a colourless powder.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.79 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-aryl}$), 3.51 (bs, 2H, NH_2), 2.40 (m, 4H, CH), 2.38 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.23 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.71 – 1.01 (m, 40H, $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 140.1, 134.1, 129.5, 121.7, 56.2, 44.4, 32.4, 26.7, 26.3, 15.4, 13.7 ppm.

***N,N*-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-phenyl)-ethan-1,2-diimine (**97**)**

Aniline **96** (9.8 g, 18.8 mmol, 2 eq) was dissolved in a mixture of EtOH (100 mL) and MTBE (100 mL) and treated with glyoxal-solution (1.08 mL, 40% w/w in water). After



addition of formic acid (3 drops), the mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting solid was filtered and washed with cold EtOH. Diimine **97** (9.31 g, 8.74 mmol, 93 % yield) was obtained as a yellow powder.

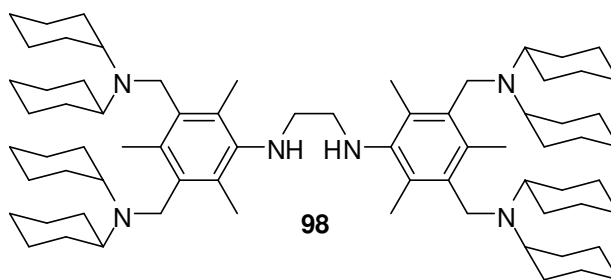
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (s, 2H, CH_{imine}), 3.85 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{-aryl}$), 2.49 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.38 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{cyclohexyl}}$), 2.20 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.71 – 1.02 (m, 80H, $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 162.9, 147.2, 135.0, 133.9, 124.3, 55.3, 43.3, 31.4, 25.9, 25.3, 14.7, 14.1 ppm.

EI-MS: m/z = 1065 ($\text{M}^{\bullet+}$), 982 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{Cy}^+$), 884 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{NCy}_2^+$), 869 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{CH}_2\text{NCy}_2^+$), 801 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{NCy}_2^+ - \text{Cy}^+$), 704 ($\text{M}^{\bullet+} - 2^*\text{NCy}_2^+$) u.

***N,N*-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-phenyl)-ethan-1,2-diamine (98)**

Diimine **97** (9.27 g, 8.7 mmol, 1 eq) was dissolved in dry THF (300 mL) and cooled to 0 °C. The mixture was treated with LAH (1.37 g, 34.8 mmol, 4 eq) in small portions and stirred overnight at ambient



temperature. After hydrolyzing with conc. HCl on ice, the resulting solution was treated with NaOH (2N) until the pH reached 9-10. Extraction with MTBE, washing of the organic phase with water and drying with MgSO₄ afforded diamine **98** (9.17 g, 8.57 mmol, 99 % yield) as a colourless foam.

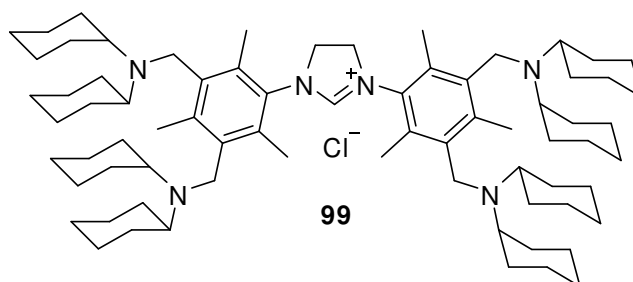
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 (s, 8H, CH₂-aryl), 3.37 (bs, 2H, NH), 2.43 – 2.23 (m, 6H, *p*-CH₃, CH-4, *o*-CH₃), 1.70 – 1.02 (m, 80H, CH₂-cyclohexyl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.7, 135.2, 134.4, 130.7, 56.7, 50.4, 45.1, 32.7, 27.1, 26.7, 16.1, 15.0 ppm.

EI-MS: *m/z* = 1069 (M^{•+}), 888 (M^{•+} - HNCy₂⁺), 805 (M^{•+} - HNCy₂⁺, - Cy⁺), 707 (M^{•+} - 2*HNCy₂⁺), 626 (M^{•+} - 2*HNCy₂⁺, - Cy⁺) u.

1,3-bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium (99)

Diamine **98** (6.66 g 6.23 mmol, 1 eq) and NH₄Cl (666 mg, 12.45 mmol, 2 eq) were suspended in HC(OEt)₃ (9.5 mL). The mixture was stirred at 100 °C for 18 h and after cooling to room



temperature treated with MeOH (100 mL). The precipitate was filtered and washed with MeOH (50 mL). After drying under reduced pressure, imidazolinium salt **99** (3.83 g, 3.43 mmol, 55 % yield) was obtained as a colourless powder.

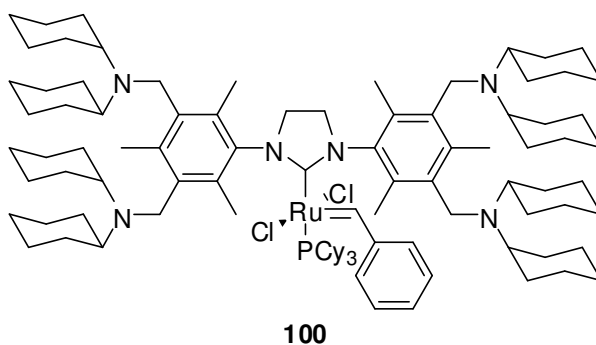
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (s, 1H, CH_{imidazoline}), 4.80 (s, 4H, CH₂-imidazoline), 3.79 (s, 8H, CH₂-aryl), 2.47 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.46 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.32 (m, 8H, CH_{cyclohexyl}), 1.73 – 0.97 (m, 80H, CH₂-cyclohexyl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, d₆-DMSO): δ = 165.9, 141.3, 135.7, 133.0, 129.8, 55.8, 52.4, 43.7, 31.4, 26.9, 26.2, 15.2, 14.1 ppm.

ESI-MS (ion polarity positive) calculated m/z : M^{*+} = 1079.9, 1081.0, 1082.0, 1083.0, 1084.0 u; found: m/z : M^{*+} = 1080.1, 1081.0, 1082.1, 1083.1, 1084.0 u.

benzylidene-(1,3-bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazoline)-dichloro-tricyclohexylphosphine-ruthenium(II) (100**)**

Dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium(II) (**10**) ('Grubbs I', 368 mg, 0.45 mmol, 1 eq) was mixed with the imidazolinium salt **99** (600 mg, 0.54 mmol, 1.2 eq) and dried under vacuum. After soluting



the mixture in dry toluene (20 mL) and degassing with argon (three times), KO^tBu (91 mg, 0.81 mmol, 1.5 eq) was added to deprotonate the imidazoline salt. The reaction mixture was stirred at 50 °C for 2 h. In between additional imidazolinium salt **99** (200 mg, 0.18 mmol, 0.4 eq) and KO^tBu (28 mg, 0.24 mmol, 0.6 eq) were added after 1 h reaction time. After evaporation of the solvent in vacuo, the remaining brown foam was chromatographed on silica gel with cyclohexane/ethyl

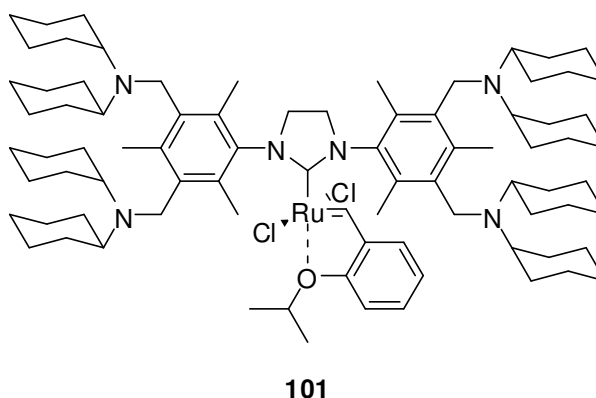
acetate (10/1) as eluent. The resulting pink solid is washed with degassed acetone until the liquid remained colourless (4 * 20 mL). Grubbs II complex **100** (370 mg, 0.23 mmol, 51 %) was obtained as a rose-coloured fine powder. Complex **100** was used without further purification and additional analysis.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 19.02 (s, 1H, CH_{benzylidene}), 8.98 (bs, 1H, CH_{o-styrene}), 7.82 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, CH_{p-styrene}), 7.02 (bs, 2H, CH_{m-styrene}), 6.70 (bs, 1H, CH_{o-styrene}), 3.91 – 3.58 (m, 12H, CH_{2-imidazoline}, CH_{2-aryl}), 2.78 – 1.92 (m, 26H, *p*-CH_{3-aryl}, *o*-CH_{3-aryl}, CH_{cyclohexyl}), 1.74 – 0.63 (m, 113H, CH_{2-cyclohexyl}, CH_{2-phosphine}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 293.1, 218.3 (d, ^{C-P}*J* = 95 Hz, NHC-C), 150.5, 139.3, 138.3, 136.7, 134.7, 134.5, 126.5, 55.5, 51.8, 50.6, 43.9, 31.5 – 31.1, 30.3, 30.1, 29.8, 26.8, 25.7, 25.4, 25.3, 25.2, 15.1, 14.6 ppm.

(1,3-bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazoline)-dichloro-(2-iso-propoxy-benzylidene)-ruthenium(II) (101**)**

Grubbs II complex **100** (130 mg, 0.08 mmol, 1 eq) was solved in dry toluene (20 mL) and stirred at 50 °C. After addition of isopropoxy-styrene **11** (26 mg, 27 μ L, 0.16 mmol, 2 eq) and copper(I)chloride (24 mg, 0.24 mmol, 3 eq), the mixture stirred



at 50 °C for 1 h. Evaporation of the solvent in vacuo and column chromatography on silica gel with cyclohexane/ethyl acetate (10/1) afforded Grubbs-Hoveyda complex **101** (87 mg, 0.06 mmol, 78 %) as a green solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 16.42 (s, 1H, CH_{benzylidene}), 7.35 (dt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 2.3 Hz, 1H, CH_{styrene}), 6.83 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH_{styrene}), 6.80 (d, *J* =

8.5 Hz, 1H, CH_{styrene}), 6.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H, CH_{styrene}), 4.76 (sep, J = 6.0 Hz, 1H, CH_{propoxy}), 4.12 (s, 4H, CH_{2-imidazoline}), 3.79 (s, 8H, CH_{2-aryl}), 2.55 (s, 6H, p -CH₃), 2.45 (s, 12H, o -CH₃), 2.35 (dt, J = 10.2 Hz, 8H, CH_{cyclohexyl}), 1.69 – 0.92 (m, 80H, CH_{2-cyclohexyl}), 1.27 (d, J = 6.0 Hz, 6H, CH_{3-propoxy}) ppm.

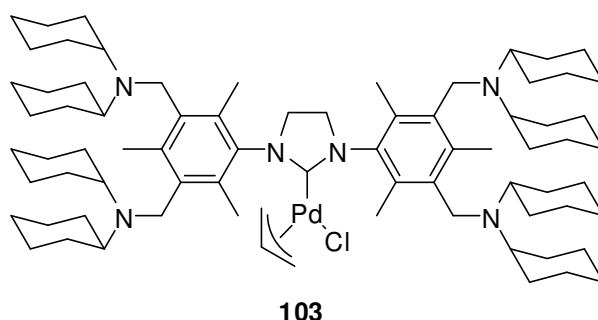
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 296.0, 210.1, 151.1, 144.6, 139.6, 136.8, 134.7, 131.0, 127.6, 125.5, 73.7, 55.7, 43.8, 31.4, 31.2, 25.7, 25.4, 20.0, 15.1 ppm.

ESI-MS (Ion polarity positive): found mass allocation fits calculated mass allocation; found mass of NHC-fragment: $M^{\bullet+}$ = 1080.4 u, calculated mass of NHC-fragment: $M^{\bullet+}$ = 1079.95 u.

6.2.3 Organophilic nanofiltration in combination with cross coupling reactions: precursors, ligands and complexes

allyl-(1,3-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazoline)-chloro palladium(II) (**103**)

Imidazolium salt **99** (558 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq) and bis(allyl-chloro-palladium(II)) (**102**) (91 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) were dissolved in THF (10 mL) and cooled to -78°C. After addition of KO^tBu (59 mg,



0.53 mmol, 2.1 eq) and stirring for 30 minutes, the mixture was allowed to warm to room temperature while the colour turned from yellow to brownish black. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and short column chromatography of the remaining solid (DCM/pentane, 1:1) afforded allyl-(1,3-Bis(3,5-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-

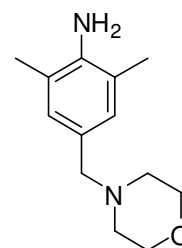
imidazoline)-chloro palladium(II) (**103**) (258 mg, 0.21 mmol, 82 %) as a greyish powder.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 5.29 (s, 2H, CH_{allyl}), 4.68 (h, ³*J* = 6.3 Hz, 1H, CH_{allyl}), 3.90 (s, 4H, NCH₂-imidazolin), 3.86 – 3.69 (m, 9H, CH₂-benzyl, CH_{allyl}), 3.22 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 1H, CH_{allyl}), 2.51 (s, 6H, CH₃-aryl), 2.50 (s, 6H, CH₃-aryl), 2.39 (m, 8H, CH-cyclohexyl), 1.78 - 1.00 (m, 80H, Cy) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 211.2, 139.6, 136.4, 135.4, 135.3, 114.3, 72.3, 55.6, 53.4, 52.0, 49.1, 44.8, 32.4, 32.1, 26.8, 26.3, 16.0, 15.9 ppm.

2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)aniline (**107**)

To a solution of 2,6-dimethylaniline (**105**) (24.24 g, 0.2 mol, 1 eq) in EtOH (180 mL) and H₂O (100 mL), morpholine (**106**) (52.28 g, 0.6 mol, 3 eq) and a solution of CH₂O in H₂O (48.7 g, 40% w/w) were added. The mixture was heated under reflux over a period of 10 days.



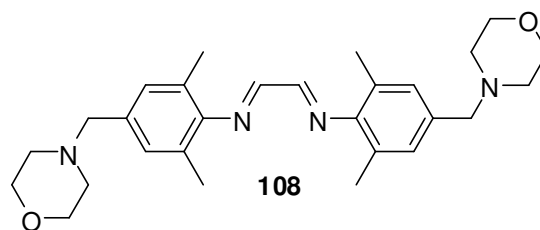
After cooling the mixture to room temperature the product was **107** extracted with EtOAc (400 mL) and water (500 mL). The aqueous phase was washed with EtOAc (100 mL) and the combined organic phases were dried with saturated NaCl solution (100 mL) and MgSO₄. Evaporation of the organic solvent lead to 2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)aniline (**107**) (40.86 g, 185.5 mmol, 93 %) as an brown oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.16 (s, 6H, *m*-CH₃), 2.49 (m, 4H, CH₂-N), 3.34 (s, 2H, *p*-CH₂), 3.52 (s, 2H, NH₂), 3.69 (m, 4H, CH₂-O), 6.87 (s, 2H, CH) ppm.

¹³C-NMR (125.75 MHz, CDCl₃): δ = 17.6, 53.6, 63.2, 67.0, 121.4, 126.7, 128.9, 141.8 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)phenyl)-ethyldiimine (108)**

Aniline **107** (40.5 g, 184 mmol, 2 eq) was soluted in MeOH (50 mL). After addition of an 40 % (^w/_w) aqueous solution of glyoxal (10.62 mL) and formic acid (5 drops), the mixture was stirred 2 days



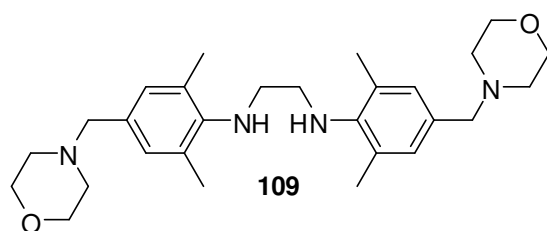
at room temperature. The solvent was evaporated in vacuo and the resulting dark yellow product was soluted in CHCl₃ (200 mL) and dried with MgSO₄. After evaporation of the organic solvent *N,N'*-(ethane-1,2-diylidene)bis(2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)aniline (**108**) (40.43 g, 95 %, 87 mmol) was formed in form of dark yellow crystals.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s, 12H, CH₃), 2.47 (m, 8H, CH₂-N), 3.44 (s, 4H, CH₂-aryl), 3.72 (m, 8H, CH₂-O), 7.05 (s, 4H, CH_{aryl}), 8.11 (s, 2H, CH_{-diimine}) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.3, 53.5, 63.1, 66.9, 126.4, 128.9, 133.9, 148.9, 163.5 ppm.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)phenyl)-ethyldiamine (109)**

Imine **108** (40 g, 86.5 mmol, 1 eq) was suspended in dry THF (120 mL). While the temperature was kept between 0 °C and 10 °C, LAH (7 g, 173 mmol) in form of pressed pellets (approximately 0.5 g



per pellet) was added over a period of 30 minutes. The reaction mixture was then stirred for 20 h in a water bath for cooling. Afterwards the resulting brown solution was added slowly to an ice/HCl mixture to hydrolyse the product and excess of LAH. The pH was raised to 9-10 with 2N NaOH and the product was extracted from the white suspension with Et₂O. The organic phase was dried with saturated

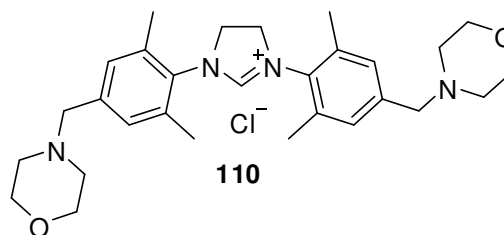
NaCl-solution and MgSO₄. Evaporation of the solvent in vacuo lead to product **109** as a slightly brownish powder (31.8 g, 68.2 mmol, 79 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 12H, CH₃), 2.42 (m, 8H, CH₂-N_{morpholine}), 3.18 (s, 4H, CH₂-ethane), 3.37 (s, 4H, CH₂-aryl), 3.75 (m, 8H, CH₂-O_{morpholine}), 6.94 (s, 4H, CH) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.4, 48.9, 53.7, 63.2, 68.0, 128.9, 129.3, 130.9, 144.9 ppm.

1,3-Bis(2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-chlorid (**110**)

A suspension of the diamine **109** (20 g, 42.9 mmol, 1 eq) in triethoxymethane (60 mL) and NH₄Cl (3.44 g, 64.4 mmol, 1.5 eq) was stirred at 120 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the slightly



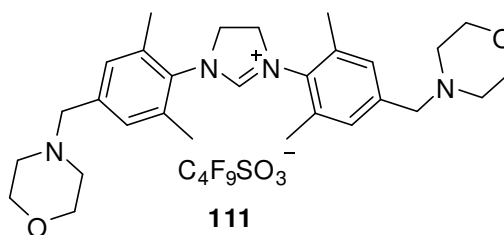
brown suspension was filtered through a D3 glass frit. After washing the resulting solid with Et₂O and drying in vacuum, product **110** (12.8 g, 24.9 mmol, 58 %) was obtained as a colourless powder.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 500 MHz): δ = 2.36 (bs, 8H, CH₂-N_{morpholine}), 2.37 (s, 12H, CH₃), 3.43 (s, 4H, CH₂-aryl), 3.57 (bs, 8H, CH₂-O_{morpholine}), 4.48 (s, 4H, CH₂-imidazoline), 7.21 (s, 4H, CH_{aryl}), 9.12 (s, CH_{imidazoline}) ppm.

¹³C-NMR (d₆-DMSO, 125.75 MHz): δ = 17.7, 51.3, 53.5, 62.1, 66.5, 129.7, 132.6, 135.9, 140.3, 160.6 ppm.

1,3-bis(2,6-dimethyl-4-(morpholinomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-nonafluorobutylsulfonate (111)

The hydrochloride **110** (2 g, 3.9 mmol, 1 eq) was diluted in water (100 mL) and treated with $\text{K}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ (1.59 g, 4.7 mmol, 1.2 eq). After addition of CHCl_3 (150 mL) the mixture was stirred vigorously at room

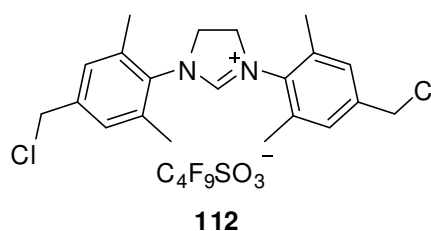


temperature until the organic phase turned clear. Separation of the organic phase, drying with MgSO_4 and evaporation of the solvent afforded product **111** (2.56 g, 3.3 mmol, 85 %) as a colourless foam.

Spectroscopic data: see **110**

1,3-bis(2,6-dimethyl-4-(chloromethyl)phenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-nonafluorobutylsulfonate (112)

The morpholino-functionalized NHC^+HONf **111** (2.56 g, 3.3 mmol, 1 eq) was soluted in toluene (30 mL) and dichloromethane (90 mL). This mixture was treated at 0°C dropwise with ethylchloroformate (3.58 g, 3.2 mL, 33 mmol,



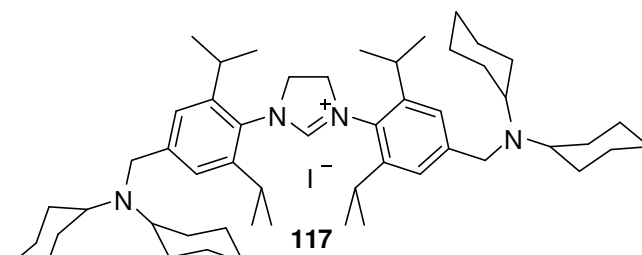
10 eq) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of the organic solvents the remaining solid was chromatographed with $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 10:1 to afforded **112** with 56 % yield.

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 2.36 (bs, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{morpholine}}$), 2.37 (s, 12H, CH_3), 3.43 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-aryl}$), 3.57 (bs, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}_{\text{morpholine}}$), 4.48 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-imidazoline}$), 7.21 (s, 4H, CH_{aryl}), 9.12 (s, $\text{CH}_{\text{imidazoline}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 125.75 MHz): δ = 17.7, 51.3, 53.5, 62.1, 66.5, 129.7, 132.6, 135.9, 140.3, 160.6 ppm.

***N,N*-bis(4-((*N*-dicyclohexyl)-aminomethyl)-2,6-diisopropyl-phenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodide (**117**)**

A mixture of *N,N*-bis(4-chloromethyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-chloride (**116**) (1.00 g, 1.91 mmol, 1 eq), sodium iodide (2.86 g, 19.10 mmol, 10 eq) and



dicyclohexylamine (4 mL, 19.10 mmol, 1 eq) was suspended in acetone (50 mL) and DMF (50 mL). The mixture was stirred at 80°C for 12 h. After cooling to room temperature and addition of chloroform (200 mL) and NaOH-solution (2N, 200 mL), the mixture was extracted and the organic phase washed with water and dried with MgSO₄. The residues were removed under reduced pressure. The product was obtained by addition of pentane and filtration. Drying in vacuo afforded product **117** (1.28 g, 1.77 mmol, 93 % yield) as a fine colourless powder.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.36 (s, 1H, CH_{imidazolium}), 7.37 (s, 4H, CH_{aryl}), 4.50 (s, 4H, CH_{2-imidazolium}), 3.78 (s, 4H, CH_{2-benzyl}), 3.05 (h, ³J = 7 Hz, 4H, CH_{isopropyl}), 1.72 – 0.99 (m, 44H, CH_{cyclohexyl}), 1.32 (d, ³J = 7 Hz, 12H, CH_{3-isopropyl}), 1.16 (d, ³J = 7 Hz, 12H, CH_{3-isopropyl}) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.6, 146.7, 145.7, 128.2, 123.4, 57.8, 54.0, 49.4, 31.9, 28.5, 26.3, 26.1, 26.0, 25.4, 25.3, 23.8 ppm.

HR-MS calculated for C₅₃H₈₅N₄⁺: 777.6775, found: 777.67744.

allyl-(1,3-bis(4-(*N*-dicyclohexylaminomethyl)-2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazoline)-chloro-palladium(II) (118**)**

Imidazolinium salt **117**

(270 mg, 0.3 mmol, 1 eq) and

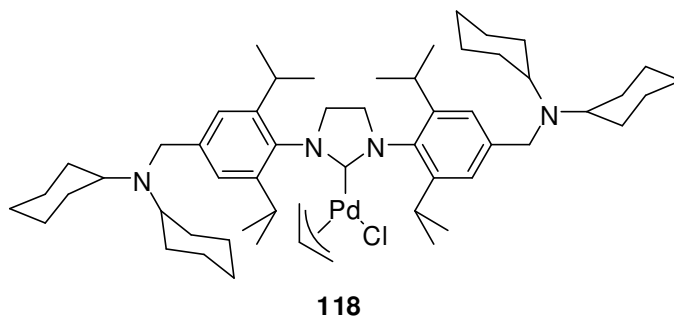
bis(allyl-chloro-palladium(II))

(**102**) (55 mg, 0.15 mmol,

0.5 eq) was dissolved in THF

(10 mL). After addition of

KO^tBu (34 mg, 0.3 mmol, 1 eq)



and stirring at -78°C for 30 min under an atmosphere of argon, the mixture was allowed to reach room temperature in additional 60 min. Removing of the solvent in vacuo and washing of the remaining dark solid with pentane under air afforded the crude product, which was purified by a short column chromatography on silica gel with cyclohexane/ ethyl acetate (1:1) as eluent. Removal of the volatiles in vacuo afforded complex **118** (250 mg, 0.26 mmol, 86 % yield) as a light yellow powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (s, 2H, CH_{aryl}), 7.19 (s, 2H, CH_{aryl}), 5.29 (h, ³J = 6.8 Hz, 0.5H, CH_{allyl}), 4.59 (h, ³J = 6.8 Hz, 1H, CH_{allyl}), 4.37 (d, ³J = 6.8 Hz, 1H, CH_{allyl}), 3.66 (h, ³J = 6.8 Hz, 0.5H, CH_{allyl}), 4.07 – 3.96 (m, 4.5H, CH₂-imidazolium, CH_{allyl}), 3.73 (s, 4H, CH₂-benzyl), 3.60 – 3.40 (m, 4.5H, CH₃-isopropyl, CH_{allyl}), 3.07 (d, ²J = 12.5 Hz, 1H, CH_{allyl}), 2.50 (m, 4H, CH_{cyclohexyl}), 1.76 - 0.89 (m, 64H, CH₂-cyclohexyl, CH₃-isopropyl) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 213.0, 145.5, 145.1, 142.9, 133.6, 122.5, 111.9, 57.3, 56.8, 53.2, 48.9, 31.2, 27.5, 26.0, 25.8, 25.6, 25.4, 23.2, 23.1, 23.0, 22.8 ppm.

IR (KBr): ν = 2961, 2927, 2851, 1465, 1447, 1424, 1289, 1259, 1118 cm⁻¹.

ESI-MS: m/z = 923.8 (M^{•+} - Cl), 778.0 (M^{•+} - Pd(allyl)Cl) u.

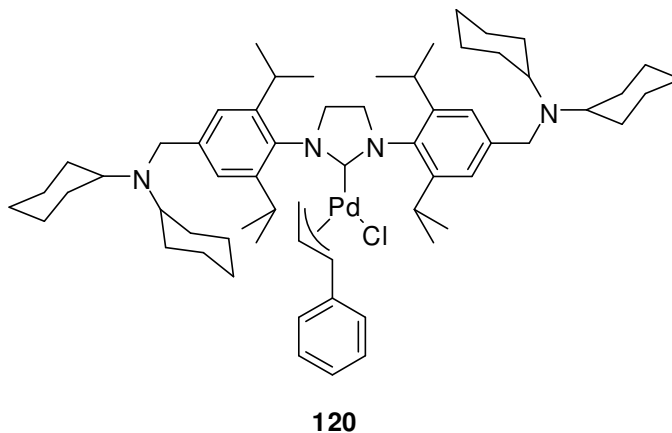
cinnamyl-(1,3-bis(4-(*N*-dicyclohexylaminomethyl)-2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazoline)-chloro-palladium(II) (120**)**

Imidazolinium salt **117**

(420 mg, 0.464 mmol, 1 eq)

and bis(cinnamyl-chloro-palladium(II)) (**119**) (120 mg, 0.232 mmol, 0.5 eq) was dissolved in THF (30 mL).

After addition of KO^tBu (52 mg, 0.464 mmol, 1 eq) and stirring at -78°C for 30 min under an



atmosphere of argon, the mixture was allowed to reach room temperature in additional 120 min. Removing of the solvent in vacuo and washing of the remaining dark orange solid with pentane under air afforded the crude product, which was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/ethyl acetate (10:1) as eluent. Removal of the volatiles in vacuo afforded complex **120** (258 mg, 0.25 mmol, 54 % yield) as an orange powder.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.28 – 6.99 (m, 9H, CH_{aryl}), 5.72 (h, ³*J* = 6.8 Hz, 0.75H, CH_{allyl}), 5.00 (h, ³*J* = 6.8 Hz, 0.75H, CH_{allyl}), 4.80 (d, ³*J* = 11.4 Hz, 0.75H, CH_{allyl}), 4.12 – 4.96 (m, 5.75H, CH_{allyl}, CH₂-imidazolinium), 3.69 (s, 4H, CH₂-benzyl), 3.47 – 3.34 (m, 5H, CH₃-isopropyl, CH_{allyl}), 2.97 (d, ²*J* = 12.5 Hz, 1H, CH_{allyl}), 2.44 (m, 4H, CH_{cyclohexyl}), 1.76 - 0.89 (m, 64H, CH₂-cyclohexyl, CH₃-isopropyl) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 142.9, 136.5, 127.8, 127.4, 127.1, 127.0, 125.5, 122.5, 103.9, 87.6, 60.9, 56.8, 53.1, 51.8, 48.9, 31.1, 28.7, 27.4, 25.8, 25.5, 25.3, 23.3, 23.1, ppm.

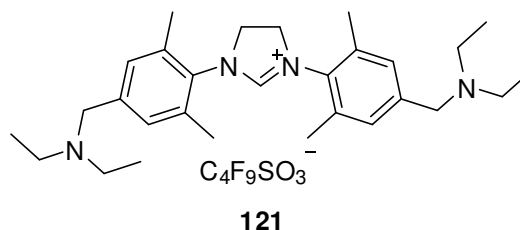
IR (KBr): ν = 2961, 2926, 2850, 1447, 1260, 1102, 1021, 802 cm⁻¹.

ESI-MS: *m/z* = 999.6 (M^{•+} - Cl), 778.1 (M^{•+} - Pd(cinnamyl)Cl) u.

6.2.4 Olefinmetathesis in water: precursors, ligands and complexes

***N,N'*-bis(4-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium nonafluorobutylsulfonate (**121**)**

1,3-Bis(2,6-dimethyl-4-(chloromethyl)-phenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-nonafluorobutylsulfonate (**112**) (1.14 g, 1.69 mmol) was dissolved in HNEt₂ (20 mL) and stirred at RT for 2 h.



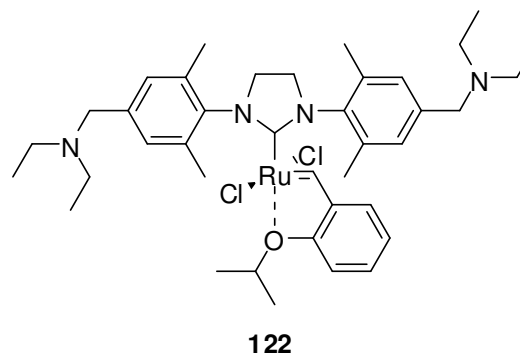
Evaporation of excess HNEt₂ and extraction with CHCl₃ (50 mL) against water (50 mL) and drying with MgSO₄ afforded nonaflate **121** (1.06 g, 1.41 mmol, 84 %) as a slightly brownish foam.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.02 (s, 1H, CH-imidazolin), 7.22 (s, 4H, CH-aryl), 4.48 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 3.52 (s, 4H, CH₂-benzyl), 2.51 (q, 8H, CH₂-ethyl), 2.40 (s, 12H, CH₃-aryl), 0.99 (t, 12H, CH₃-aryl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 158.3, 140.5, 133.5, 129.9, 126.8, 54.4, 49.0, 44.3, 15.4, 9.7 ppm.

***N,N'*-bis(4-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,6-dimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-dichloro-(2-iso-propoxy-benzylidene)-ruthenium(II) (**122**)**

N,N'-bis(4-bis(dicyclohexylaminomethyl)-2,6-dimethylphenyl)imidazolinium nonafluorobutylsulfonate (**121**) (375 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq), grubbs I catalyst **10** (206 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) and KO^tBu (62 mg, 0.55 mmol, 2.2 eq) were dissolved in toluene (30 mL) and THF (10 mL). The reaction mixture was stirred



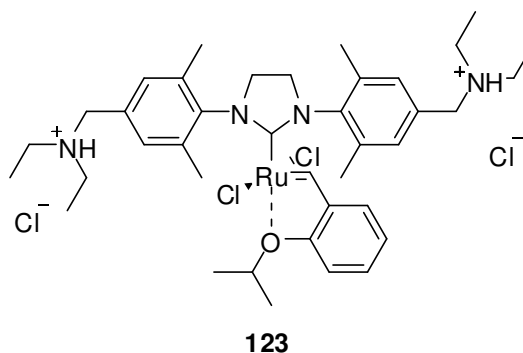
at 60 °C. After 90 minutes propoxystyrene **11** (63 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq) and CuCl (124 mg, 1.25 mmol, 5 eq) were added and the temperature lowered to 40 °C for additional 90 minutes. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1, 1 % TEA) afforded grubbs-hoveyda complex **122** (152 mg, 0.20 mmol, 79 %) as a dark green solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 16.61 (s, 1H, RuCH), 7.62 – 6.74 (m, 8H, CH), 4.84 (sep, 1H, CH-isopropyl), 4.09 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 3.53 (s, 4H, CH₂-benzyl), 2.55 – 2.44 (m, 20H, NCH₂, CH₃-aryl), 1.21 (d, 6H, CH₃-isopropyl), 1.02 - 0.96 (m, 12H, CH₃-ethyl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 295.2, 210.2, 163.1, 153.8, 151.2, 144.2, 139.9, 132.9, 128.7, 127.6, 121.8, 111.9, 73.9, 56.2, 45.8, 20.2, 17.7, 10.7 ppm.

***N,N'*-bis(4-bis(dicyclohexylammonium-methyl)-2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden-dichloro-(2-iso-propoxy-benzylidene)-ruthenium(II)-dichloride (**123**)**

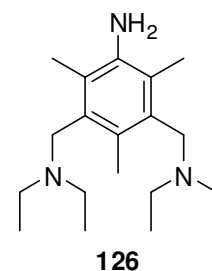
The protonated grubbs-hoveyda complex **123** was obtained by dissolving complex **122** in toluene and adding dropwise HCl in dioxane (4M). Complex **123** was collected by filtration and washed with pentane.



3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylaniline (126)

3,5-Bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethyl-nitrobenzene (**93**)

(2.6 g, 7.75 mmol, 1.0 eq) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (7.0 g, 31.00 mmol, 4.0 eq) were suspended in conc. HCl (100 mL) and stirred at 110 °C for 12 h. Afterwards the reaction mixture was



cooled to RT and poured onto ice and NaOH (50 g). The aqueous mixture was extracted with MTBE (2* 150 mL). Drying the organic phase with MgSO_4 and an evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded 3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylaniline (**126**) (2.45 g, 8.02 mmol, 99 %) as a slightly yellow mass.

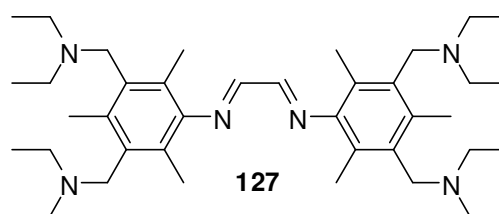
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.58 (s, 4H, CH_2 -benzyl), 3.50 (bs, 2H, NH_2), 2.48 (q, 8H, NCH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3 -aryl), 2.23 (s, 6H, CH_3 -aryl), 1.00 (t, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 139.4, 132.6, 127.6, 120.5, 51.5, 45.0, 14.9, 12.9, 11.2 ppm.

HR-MS: calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_3$: 305.2832 u, found: 305.2812 u.

***N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diimine (127)**

3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylaniline (**126**) (2.5 g, 8.18 mmol, 2.0 eq) was dissolved in EtOH (10 mL) at RT. After addition of glyoxal (40 % w/w in water, 464 μL , 4.09 mmol, 1.0 eq) the



mixture was stirred at ambient temperature for 12 h. Cooling to 0 °C, filtration and washing with small amounts of cold EtOH afforded *N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diimine (**127**) (2.07 g, 6.51 mmol, 80 %) as a yellow mass.

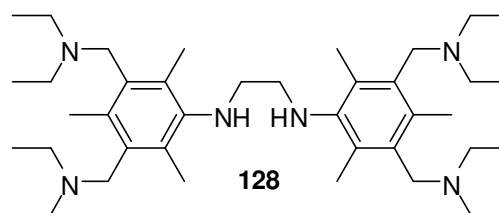
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (s, 2H, NCH), 3.63 (s, 8H, CH₂-benzyl), 2.50 (q, 16H, NCH₂), 2.47 (s, 6H, CH₃-aryl), 2.21 (s, 12H, CH₃-aryl), 1.01 (t, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.1, 148.5, 135.3, 134.3, 125.3, 52.4, 46.1, 16.2, 15.3, 12.1 ppm.

HR-MS: calculated for C₄₀H₆₈N₆: 632.5507 u, found: 632.5512 u.

***N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diamine (128)**

Diimine **127** (16.00 g, 25.12 mmol, 1 eq) was dissolved in THF. LAH (3.93 g, 103.0 mmol, 4 eq) as pressed pellets were added in portions and the temperature was kept at RT. The reaction mixture was



stirred for 12 h and then poured onto ice with conc. HCl. Addition of NaOH until the pH reached 8 and extraction with MTBE afforded *N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diamine (**128**) (14.00 g, 22.0 mmol, 88 %) as a slightly yellow mass.

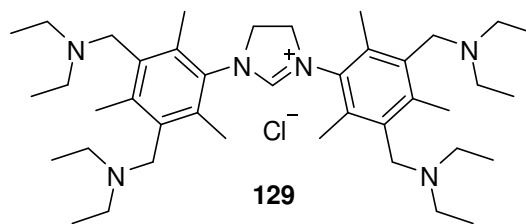
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.59 (s, 8H, CH₂-benzyl), 3.35 (bs, 2H, NH), 3.06 (s, 4H, NCH₂), 2.48 (q, 16H, CH₂-ethyl), 2.41 (s, 6H, CH₃-aryl), 2.40 (s, 12H, CH₃-aryl), 0.99 (t, 24H, CH₃-ethyl) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.6, 134.3, 133.5, 130.4, 52.8, 49.9, 46.2, 16.2, 14.8, 12.2 ppm.

HR-MS: calculated for C₄₀H₇₂N₆: 636.582 u, found: 636.5858 u.

***N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)imidazolinium chloride (**129**)**

N,N'-Bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diamine (**128**) (4.44 g, 6.96 mmol, 1.0 eq) and NH₄Cl (745 mg, 13.92 mmol, 2.0 eq)



were suspended in HC(OEt)₃ (10.5 mL). The mixture was heated to 100 °C and stirred for 12 h. After cooling to RT all volatiles were removed by applying vacuo. The remaining crude product was purified by washing with pentane (4* 100 mL) and column chromatography (CHCl₃/MeOH, 20:1). NHC-salt **129** (4.01 g, 5.87 mmol, 84 %) was obtained as a fine powder.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.06 (s, 1H, CH-imidazolin), 4.42 (s, 4H, CH₂-imidazolin), 3.58 (s, 8H, CH₂-benzyl), 2.49 (q, 16H, CH₂-ethyl), 2.48 (s, 6H, CH₃-aryl), 2.39 (s, 12H, CH₃-aryl), 0.97 (t, 24H, CH₃-ethyl) ppm.

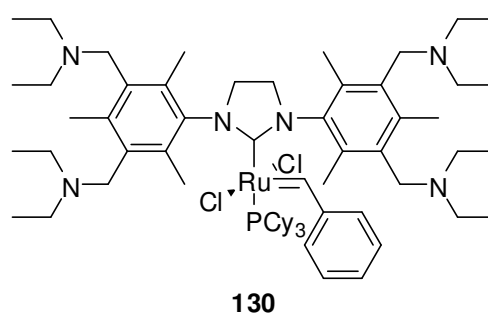
¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 161.0, 141.1, 135.6, 134.5, 131.8, 52.2, 51.8, 48.9, 45.9, 16.5, 15.0, 12.1 ppm.

ESI-MS: m/z = 717.5 (M^{•+} + Cl⁻), m/z = 647.7 (M^{•+} - Cl⁻) u.

benzylidene-*N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-dichloro-tricyclohexylphosphino-ruthenium(II) (130**)**

NHC-salt **129** (500 mg, 0.73 mmol, 1.5 eq) was dissolved in toluene (20 mL) and deprotonated by addition of potassium amylate (1.7 M in toluene, 430 μL, 0.73 mmol, 1.5 eq) at room temperature.

After 5 min Grubbs I catalyst **10** (400 mg,



0.49 mmol, 1.0 eq) was added, the flask sealed and stirred at 40 °C for

45 minutes. An additional amount of NHC-salt **129** (270 mg, 0.4 mmol, 0.8 eq) and potassium amylate (236 μ L, 0.4 mmol, 0.8 eq) was added and stirring continued for 30 minutes. Cooling to room temperature and evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded the crude product. This was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1) to yield unreacted grubbs I catalyst **10** and as second fraction (ethyl acetate, 1 % TEA) grubbs II complex **130** (495 mg, 0.42 mmol, 57 %) as a dark pink powder.

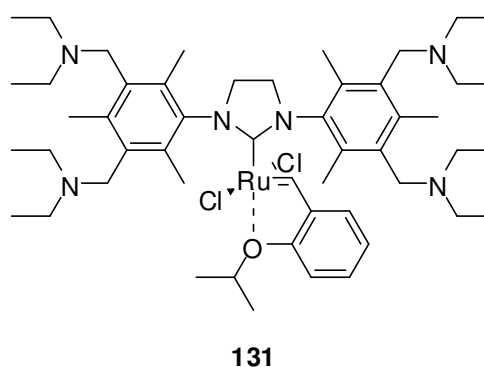
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 18.94 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{benzylidene}}$), 8.92 (bs, 1H, $\text{CH}_{\text{o-styrene}}$), 7.25 (t, 3J = 7.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{p-styrene}}$), 7.01 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{m-styrene}}$), 6.71 (bs, 1H, $\text{CH}_{\text{o-styrene}}$), 3.96 – 3.31 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-imidazoline}$, $\text{CH}_2\text{-aryl}$), 2.75 – 2.03 (m, 34H, $\text{p-CH}_3\text{-aryl}$, $\text{o-CH}_3\text{-aryl}$, $\text{CH}_2\text{-ethyl}$), 1.44 – 0.61 (m, 57H, $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$, $\text{CH}_3\text{-ethyl}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 293.3, 218.9 (d, $^{\text{C-P}}J$ = 91 Hz, NHC-C), 150.7, 138.8, 137.7, 137.0, 136.5, 135.2, 134.9, 134.7, 134.6, 134.5, 134.4, 134.1, 133.8, 128.8, 126.5, 52.0, 51.8, 51.7, 51.5, 51.4, 51.1, 50.6, 46.5, 45.5, 45.2, 45.1, 30.4, 30.2, 28.1, 26.8, 26.7, 26.6, 25.4, 25.3, 25.2, 17.0, 15.5 – 13.2, 11.1 – 11.0 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 28.22 ppm.

***N,N'*-bis(3,5-bis(diethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-dichloro-(2-iso-propoxy-benzylidene)-ruthenium(II) (**131**)**

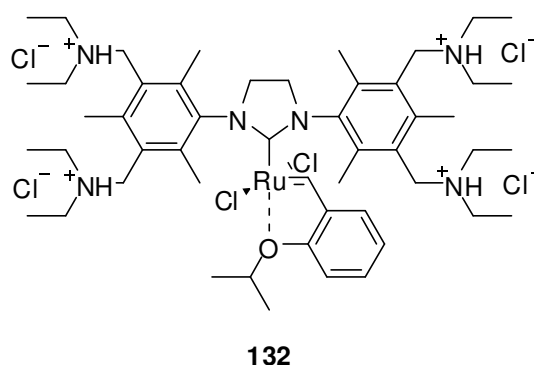
Grubbs II catalyst **130** (330 mg, 0.28 mmol, 1.0 eq) was dissolved in toluene (10 mL). After addition of 2-*i*-propoxystyrene (**11**) (90 mg, 0.56 mmol, 2.0 eq) and Cu(I)Cl (82 mg, 0.83 mmol, 3.0 eq) the mixture was stirred for 60 minutes at 40 °C. Evaporation of the volatiles under reduced pressure and



chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 10:1 – EE + 1 % TEA) afforded the grubbs-hoveyda catalyst **131** (141 mg, 0.15 mmol, 53 %) as a green powder. Complex was used in next step to form protonated catalyst **132** without further analysis.

***N,N'*-bis(3,5-bis(diethylammonium-methyl)-2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-dichloro-(2-iso-propoxy-benzylidene)-ruthenium(II) tetrachloride (**132**)**

Grubbs-hoveyda catalyst **131** (141 mg, 0.15 mmol) was diluted in toluene (2 mL) and treated dropwise with HCl in dioxane (4M). The omitted solid was filtered off and washed with pentane. Protonated complex **132** (154 mg, 1.14 mmol, 93 %) was obtained as an intensive green crystalline powder



¹H-NMR (500 MHz, d₄-MeOD): δ = 16.58 (bs, 1H, CH_{benzylidene}), 7.55 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, CH_{styrene}), 7.28 (bs, 1H, CH_{styrene}), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, CH_{styrene}), 6.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{styrene}), 4.91 (sep, *J* = 5.9 Hz, 1H, CH_{propoxy}), 4.57 (bs, 8H, CH_{2-aryl}), 4.18 (s, 4H, CH_{2-imidazoline}), 3.23 (bs, 20H, CH_{2-ethyl}, NH), 2.78 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.56 (s, 12H, *o*-CH₃), 1.47 – 1.19 (m, 24H, CH_{3-ethyl}), 1.16 (d, 6H, *J* = 5.6 Hz, CH_{3-isopropyl}) ppm.

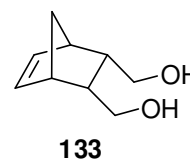
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.2, 144.7, 142.8, 142.4, 138.3, 135.5, 130.4, 128.5, 127.7, 122.6, 113.1, 75.3, 66.6, 56.8, 51.7, 20.8, 18.3, 17.7, 17.1, 16.8, 16.2, 16.0, 15.8, 15.6, 15.5, 14.9 ppm.

IR (KBr): ν = 2979, 2943, 2683, 1666, 1589, 1455, 1420, 1395, 1302, 1264, 1170, 1113, 1023, 930, 839, 804, 728, 642, 570, 488 cm⁻¹.

ESI-MS (Ion polarity positive): found mass allocation fits calculated mass allocation; found NHC-fragments: $M^{\bullet+} = 967.5$, $M^{\bullet+} - (2\text{-isopropoxy-benzylidene}) = 820.6$, $M^{\bullet+} - (2\text{-isopropoxy-benzylidene}) - \text{Cl} = 783.5$, $M^{\bullet+} - \text{Ru}(2\text{-isopropoxy-benzylidene})\text{Cl}_2 = 647.9$ u.

bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylldimethanol (133)

Diethyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (**134**) (5.63 g, 34.3 mmol, 1.0 eq) was dissolved in THF (150 mL). While keeping the temperature below 25°C LAH-pellets (2.7 g, 70.0 mmol, 2.1 eq) were added in portions. The mixture stirred for 12 h and was then poured onto crushed ice with conc. HCl (50 mL). The acidic mixture was extracted with MTBE (2* 100 mL). The combined organic phases were washed with water (50 mL), saturated NaCl-solution (50 mL) and dried with MgSO_4 . Evaporation of the volatiles under reduced pressure afforded bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylldimethanol (**133**) (3.45 g, 22.4 mmol, 65 %) as colourless crystals.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.03$ (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.12 (bs, 2H, OH), 3.61 (d, 2H, OCH_2), 3.37 (t, 2H, OCH_2), 2.80 (s, 2H, CH-bridge), 2.53 (m, 2H, CH), 1.41 (dd, 2H, CH_2 -bridge) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.2, 63.8, 50.3, 50.3, 46.9, 45.5$ ppm.

6.3 General procedure for metathesis reaction, cross coupling reactions, nanofiltration and Ru- or Pd-analysis

6.3.1 Olefinmetathesis in toluene

Substrates were purchased by general suppliers and used without further purifications steps. Toluene was purchased as ACS reagent grade and dried by passing through a column filled with Al_2O_3 .

Screening conditions

A dry 25 mL Schlenk tube under argon atmosphere was filled with toluene (5 mL) and 0.2 mmol substrate (diallyldiethylmalonate, *N,N*-diallyltosylamide, allylbromide, allylbenzene, 2,2-bis(2-methylallyl)-diethylmalonate, *N,N*-bis(2-methylallyl)-tosylamide) resp. 0.4 mmol substrate (allyl alcohol, 2-methylallyl-(3-methyl-but-3-enyl)ether, diallylether, hexenylacetate, methylacrylate, *N,N*-diallyl-ethylcarbamate). The catalyst was added by a stock solution in toluene and the reaction started by stirring under ambient temperature.

Samples were taken via syringe, reaction stopped by adding ethylvinylether and the conversion was determined via GC analysis.

Substrates 2,2-bis(2-methylallyl)-diethylmalonate, *N,N*-bis(2-methylallyl)-tosylamide and 2-methylallyl-(3-methyl-but-3-enyl) ether were prepared according to literature.^[170]

Ethyl-*N,N*-diallylcarbamate was prepared by reaction of diallylamine with ethoxy-chloroformate.

6.3.3 Suzuki-Miyaura coupling reactions

All substrates were purchased by general suppliers and used without further purifications steps. $i\text{PrOH}$ was used as technical reagent grade and degassed by bubbling argon through the solvent for several hours.

Screening conditions

A dry 25 mL Schlenk tube under argon atmosphere was filled with *i*PrOH (5 mL). 0.25 mmol substrate, 0.26 mmol phenylboronic acid and 0.28 mmol KO^{*i*}Bu was added. The catalyst was added by a stock solution in *i*PrOH and the reaction started by stirring under ambient temperature.

Samples were taken via syringe and the conversion was determined directly via GC analysis.

6.3.4 Buchwald-Hartwig amination reactions

All substrates were purchased by general suppliers and used without further purifications steps. THF was used as ACS reagent grade and dried by pressing through a column filled with Al₂O₃. DME was used as ACS reagent grade and degassed by bubbling argon through the solvent for several hours.

Screening conditions

A dry 25 mL Schlenk tube under argon atmosphere was filled with the solvent (5 mL). 0.25 mmol substrate, 0.26 mmol amine and 0.28 mmol Base was added. LHMDs was freshly prepared as a 0.5 M solution in THF by treating of *t*BuLi with an slight excess of 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane at -78 °C. The catalyst was added by a stock solution in used solvent and the reaction started by stirring under ambient temperature.

Samples were taken via syringe and the conversion was determined directly via GC analysis.

6.3.5 Olefinmetathesis in water

Substrates were purchased by general suppliers and used without further purifications steps. Water was distilled and degassed by bubbling argon through

the solvent for several hours. Deuterated water was purchased commercially and used without further purification.

Screening conditions

A dry 25 mL Schlenk tube under argon atmosphere was filled with the water (5 mL) and 0.2 mmol substrate. The catalyst was added by a stock solution in water and the reaction started by stirring under ambient temperature.

Samples were taken via syringe, extracted with DCM and the reaction stopped by adding ethylvinylether. The conversion was determined via GC analysis.

For reaction in D₂O: Reaction took place in a NMR-tube in 0.7 mL D₂O with 10 mg substrate. Catalyst was added by a concentrated stock solution. Conversion was determined by ¹H-NMR experiments at 200 MHz on a Bruker AM200 spectrometer.

6.4 General procedure for metathesis reaction, cross coupling reactions, nanofiltration and Ru- or Pd-analysis

Materials

For the retention of catalysts composite membranes from GKSS consisting of a technical non-woven, a porous layer of poly(acrylonitrile) and on top of it an about 5 µm thick layer of poly(dimethyl siloxane) (PDMS) which was thermally and radiationally crosslinked. The membranes are referred to as PAN/PDMS membranes.

The membrane was treated for several hours in toluene, ⁱPrOH or THF to swell. Prior to the nanofiltration process, the membrane was put in a Millipore cell (300 mL, p_{MAX} = 6 bar).

When the catalytic reaction is finished, the reaction mixture was poured into the Millipore cell. For Suzuki-Miyaura reactions, the formed salts were eliminated by filtration prior pouring in the cell. After closing the cell and applying pressure

(5 bar Argon), the permeate was collected in a flask. The desired product was obtained from the permeate after removing the volatiles in vacuo.

Analysis

The reaction yield was determined via gas chromatography on a CP-Sil 8 CB column (15 m, $d_i = 0.25$ mm, Varian) with a Perkin Elmer Clarus 500 GC AutoSystem with a flame ionisation detector (FID). The injector temperature was set at 270 °C. The analysis was performed by running a temperature programme with 150 °C for 3 minutes and subsequent heating to 275 °C with a heating rate of 25 °C/minute.

The aqueous metathesis reaction yield was determined either by extraction and GC-analysis similar to above, or by NMR spectroscopy on a Bruker DRX 300 spectrometer at 300 MHz (^1H -NMR).

The Ru- and Pd-analysis was performed with ICP-OES on a Perkin Elmer Optima 2000 DV spectrometer at CAL GmbH & Co. KG, Darmstadt.

Membrane characterisation

Membrane stamps with a diameter of 7.5 cm were installed in test cells with an effective membrane area of 34 cm². Oxygen and nitrogen flows were measured at a pressure difference of 4 bar with a soap bubble meter. For each membrane stamp 10 measurements were performed which were used for the calculation of an average flux. With these average fluxes the oxygen/nitrogen selectivity was calculated. Only stamps with an oxygen/nitrogen selectivity of 2.1 were used for retention experiments.

6.4.1 Nanofiltration experiments

Single organophilic nanofiltration: RCM of 2,2-diallyl-diethylmalonate, 0.1 mol% catalyst 101

2,2-Diallyl-diethylmalonate (1.27 g, 5.29 mmol) was dissolved in toluene (200 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The octacyclohexyl Grubbs-Hoveyda

complex **101** (7.4 mg, 5.29 μmol , 0.1 mol%) was added and the reaction vessel was stirred at 40°C for 3 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the solution was poured into the Millipore cell and the filtration process was started.

Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB55

Flow – 1.67 mL/min (toluene) respectively 5.9 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$

Δp – 5 bar (argon)

Pre feed: 10 mL (5%)

Permeate: 50 mL (25 %)

Retentate: 140 mL (70%)

Yield (1,1-bis(ethylcarboxylate)-cyclopent-3-ene) - > 99 % (GC)

Ruthenium in starting material: 421 ppm

Ruthenium in product – < 4 ppm (below detection level)

Ruthenium retention at the membrane – > 99 %

Single organophilic nanofiltration: CM of Allylbenzene, 0.2 mol% catalyst **101**

Allylbenzene (1.4 g, 11.9 mmol) was dissolved in toluene (200 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The octacyclohexyl grubbs-hoveyda complex **101** (33 mg, 24 μmol , 0.2 mol%) was added and the reaction vessel was stirred at 40°C for 3 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the solution was poured into the Millipore cell and the filtration process was started.

Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB99

Flow – 1.54 mL/min (toluene)

Δp – 5 bar (argon)

Pre feed: 10 mL (5%)

Permeate: 50 mL (25 %)

Retentate: 140 mL (70%)

Yield (1,4-Diphenylbut-2-ene) - > 99 % (GC); E/Z ratio 5:1

Rutenium in starting material: 1710 ppm (mg/kg)

Ruthenium in product – < 4 ppm (below detection level)

Ruthenium retention at the membrane – > 99.8 %

Single organophilic nanofiltration: RCM of *N,N*-diallyl-tosylamide, 0.5 mol% catalyst 101

N,N-Diallyl-tosylamide (1.2 g, 4.77 mmol) was dissolved in toluene (200 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The octacyclohexyl grubbs-hoveyda complex **101** (33 mg, 24 μ mol, 0.5 mol%) was added and the reaction vessel was stirred at 40 °C for 3 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the solution was poured into the Millipore cell and the filtration process was started.

Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB101

Flow – 1.44 mL/min (toluene)

Δp – 5 bar (argon)

Pre feed: 10 mL (5%)

Permeate: 50 mL (25 %)

Retentate: 140 mL (70%)

Yield (*N*-tosyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol) - > 99 %

Rutenium in starting material: 2013 ppm (mg/kg)

Ruthenium in product – < 4 ppm (below detection level)

Ruthenium retention at the membrane – > 99 %

Suzuki-Miyaura cross coupling and subsequent organophilic nanofiltration: Coupling of 4-brom-acetophenon with phenyl boronic acid, 0.1 mol% catalyst 118

4-Brom-acetophenon (1.28 g, 10.5 mmol) and phenyl boronic acid (1.99 g, 10.0 mmol) was dissolved in degassed isopropyl alcohol (240 mL) in a 250 mL

schlenk flask under argon. The palladium-allyl-NHC complex **118** (9.2 mg, 9.58 μmol , 0.1 mol%) and KO^tBu (1.23 g, 11 mmol) was added and the reaction vessel was stirred at 40 °C for 1.5 h. After cooling the reaction mixture to room temperature and filtration of the formed salts with a glass sinter frit, the solution was poured into the Millipore cell and the filtration process was started.

Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB100

Flow – 0.25 mL/min (isopropyl alcohol)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 60 mL (25 %)

Retentate: 180 mL (75%)

Total yield (4-phenyl-acetophenon): 99 % (GC)

Isolated yield by SRNF: 495 mg (25 %)

Theoretical loading of Pd by 0 % retention: 519 ppm

Found palladium in product – 15 ppm

Catalyst retention at the membrane – 97 %

**Suzuki-Miyaura cross coupling and subsequent organophilic nanofiltration:
Coupling of 4-brom-acetophenon with phenyl boronic acid, 0.05 mol%
catalyst **120****

4-Brom-acetophenon (1.28 g, 10.5 mmol) and phenyl boronic acid (1.99 g, 10.0 mmol) was dissolved in degassed isopropyl alcohol (200 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The palladium-cinnamyl-NHC complex **120** (5 mg, 8.82 μmol , 0.05 mol%) and KO^tBu (1.23 g, 11 mmol) was added and the reaction vessel was stirred at 40 °C for 17 h. After cooling the reaction mixture to room temperature and filtration of the formed salts with a paper filter, the solution was diluted with additional 100 mL isopropyl alcohol and poured into the Millipore cell to start the filtration process.

Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB118

Flow – 0.20 mL/min (isopropyl alcohol)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 65 mL (22 %)

Retentate: 235 mL (78%)

Total yield (4-phenyl-acetophenon): 99 % (GC)

Isolated yield by SRNF: 414 mg (21 %)

Theoretical loading of Pd by 0 % retention: 414 ppm

Found palladium in product – 8 ppm

Catalyst retention at the membrane – 97 %

Suzuki-Miyaura cross coupling and subsequent organophilic Nanofiltration (twice): Coupling of 1-bromnaphthaline with naphthyl boronic acid, 0.1 mol% catalyst **120**

1-Bromnaphthaline (1.806 g, 10.5 mmol) and naphthyl boronic acid (2.071 g, 10.0 mmol) was dissolved in degassed isopropyl alcohol (250 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The palladium-cinnamyl-NHC complex **120** (11 mg, 10.6 μ mol, 0.1 mol%) and KO^tBu (1.23 g, 11 mmol) was added and the reaction vessel was stirred at 40 °C for 1 h. After cooling the reaction mixture to room temperature and filtration of the formed salts with a glass sinter frit, the solution was poured into the Millipore cell to start the filtration process. The resulting permeate was collected and subjected to another filtration process with a fresh membrane.

1st Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB104

Flow – 0.25 mL/min (isopropyl alcohol)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 125 mL (50 %)

Retentate: 125 mL (50%)

2nd Nanofiltration:

Membrane – GKSS PDMS 05/069 #KB103

Flow – 0.25 mL/min (isopropyl alcohol)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 65 mL (52 %)

Retentate: 60 mL (48%)

Total yield (1,1'-Binaphthyl): 99 % (GC)

Isolated yield by SRNF: 277 mg (11 %)

Theoretical loading of Pd by 0 % retention: 444 ppm

Found palladium in product – <5 ppm

Catalyst retention at the membrane – >98.9 %

Buchwald-Hartwig amination and subsequent organophilic Nanofiltration (twice): Coupling of 4-nitrile-bromobenzene with dicyclohexylamine, 1 mol% catalyst **120**

4-Nitrile-bromobenzene (325 mg, 1.785 mmol) and dicyclohexylamine (388 mg, 2.142 mmol, 426 μ L) was dissolved in degassed THF (210 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The palladium-cinnamyl-NHC complex **120** (18.5 mg, 17.9 μ mol, 1 mol%) and LHMDS (0.5 M solution in THF, 3.93 mL, 1.96 mmol) was added and the reaction vessel was stirred at 40 °C for 1 h. After cooling the reaction mixture to room temperature the solution was poured into the Millipore cell to start the filtration process. The resulting permeate was collected and subjected to a second filtration process with a fresh membrane.

1st Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB105

Flow – 2.5 mL/min (THF)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 140 mL (67 %)

Retentate: 70 mL (33%)

2nd Nanofiltration:

Membrane – GKSS PDMS 05/069 #KB117

Flow – 2.25 mL/min (THF)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 70 mL (50 %)

Retentate: 70 mL (50%)

Total yield (*N,N*-dicyclohexyl-4-nitrile-aniline): 97 % (GC)

Isolated yield by SRNF: 225 mg (45 %)

Theoretical loading of Pd by 0 % retention: 3769 ppm

Found palladium in product – 3.5 ppm

Catalyst retention at the membrane – 99.9 %

Buchwald-Hartwig amination and subsequent organophilic Nanofiltration (twice): Coupling of 4-chloroanisole with 3,5-dimethylaniline, 1 mol% catalyst **120**

4-Chloroanisole (1.40 g, 9.84 mmol, 1.20 mL) and 3,5-dimethylaniline (1.43 g, 11.81 mmol, 1.48 mL) was dissolved in degassed THF (230 mL) in a 250 mL schlenk flask under argon. The palladium-cinnamyl-NHC complex **120** (102 mg, 98.4 μ mol, 1 mol%) and LHMDS (0.6 M solution in THF, 18.04 mL, 10.82 mmol) was added and the reaction vessel was stirred at 40 °C for 4 h. After cooling the reaction mixture to room temperature the solution was poured into the Millipore cell to start the filtration process. The resulting permeate was collected and subjected to a second filtration process with a fresh membrane.

1st Nanofiltration:

Membrane - GKSS PDMS 05/069 #KB112

Flow – 2.0 mL/min (THF)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 60 mL (26 %)

Retentate: 170 mL (74%)

2nd Nanofiltration:

Membrane – GKSS PDMS 05/069 #KB113

Flow – 2.0 mL/min (THF)

Δp – 5 bar (argon)

Permeate: 30 mL (50 %)

Retentate: 30 mL (50%)

Total yield (3,5-dimethyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline): 86 % (GC)

Isolated yield by SRNF: 243 mg (11 %)

Theoretical loading of Pd by 0 % retention: 4681 ppm

Found palladium in product – 25.1 ppm

Catalyst retention at the membrane – 99.5 %

7 Literaturverzeichnis

- [1] Jöns Jacob Berzelius, Friedrich Wöhler, Olof Gustaf Öngren, *Lehrbuch der Chemie*, 6. Band, Dresden und Leipzig, der Arnoldischen Buchhandlung, **1837**.
 - [2] M. Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, 40, 126 – 135.
 - [3] Sumit Bhaduri, Doble Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanism and Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York **2000**.
 - [4] P. Wasserscheid, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 52 - 63.
 - [5] W. Leitner, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 32 - 38.
 - [6] Gadi Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2008**.
 - [7] K. D. Wiese, D. Obst, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 18, 1 – 33.
 - [8] G. Protzmann, K.-D. Wiese, *Erdöl, Erdgas, Kohle* **2001**, 117, 235 – 240.
 - [9] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2219 – 2238.
 - [10] P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium catalyzed hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2000**.
 - [11] J. M. Praetorius, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2008**, 31, 4057 – 4180.
 - [12] A. S. Veige, *Polyhedron* **2008**, 27, 3177 – 3189.
 - [13] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437 - 3440.
 - [14] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 19, 866-867.
 - [15] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467 - 4470.
 - [16] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874 - 922.
 - [17] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348 - 1350.
 - [18] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609 - 3612.
-

- [19] S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23 - 39.
 - [20] N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440 – 1449.
 - [21] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768 – 2813.
 - [22] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117 – 7140.
 - [23] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760 – 3765.
 - [24] M. Bieniek, A. Michrowska, D. L. Usanov, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 806 – 818.
 - [25] W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 850 – 853.
 - [26] K. C. Nicolaou, H. Li, C. N. C. Boddy, J. M. Ramanjulu, T. Y. Yue, S. Natarajan, X. J. Chu, S. Bräse, F. Rübsam, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2584 – 2601.
 - [27] B. Cornils, W. A. Herrmann, *J. Catal.* **2003**, *216*, 23 – 31.
 - [28] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 306 – 312.
 - [29] H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 55 - 61.
 - [30] Y. Chauvin, J. L. Herisson, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161 - 176.
 - [31] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42 – 56.
 - [32] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1698 – 1704.
 - [33] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796 – 6797.
 - [34] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98 – 104.
 - [35] R. R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73 – 83.
 - [36] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875 – 3886.
 - [37] E. S. Sattely, S. L. Meek, S. J. Malcomson, R. R. Schrock, A. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943 – 953.
 - [38] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856 – 9857.
-

- [39] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039 – 2041.
 - [40] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100 – 110.
 - [41] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247 – 2250.
 - [42] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787 – 4790.
 - [43] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913 – 921.
 - [44] J. P. Harrity, D. S. La, D. R. Cefalo, M. S. Visser, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2343 – 2351.
 - [45] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791 – 799.
 - [46] A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8 – 23.
 - [47] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318 – 9325.
 - [48] S. J. Connon, A. M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835 – 3838.
 - [49] Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060 – 4062.
 - [50] J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Giftos, B. L. Gray, M. M. Okamoto, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381 – 4386.
 - [51] M. R. Buchmeiser, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 549 – 557.
 - [52] S. J. Connon, S. Blechert, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *12*, 1873 – 1876.
 - [53] G. Lesma, A. Colombo, A. Sacchetti, A. Silvani, *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 590 – 596.
 - [54] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122 – 3172.
 - [55] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494 – 495.
 - [56] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141 – 142.
-

- [57] K. J. Öfele, *Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42 – P43.
- [58] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361 – 363.
- [59] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176 - 179.
- [60] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2062 – 2064.
- [61] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627 – 1636.
- [62] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmeyer, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672 – 1674.
- [63] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374 – 1378.
- [64] M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, J. H. Reibenspies, K. Bugess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113 – 123.
- [65] D. Enders, H. J. Gielen, *Organomet. Chem.* **2001**, *617/618*, 70 – 80.
- [66] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606 – 5656.
- [67] A. Paczal, A. C. Benyei, A. Kotschy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969 – 5979.
- [68] G. Xu, S. R. Gilbertson, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4605 – 4608.
- [69] A. R. Chianese, A. Mo, D. Datta, *Organometallics* **2009**, *28*, 465 – 472.
- [70] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485 – 2495.
- [71] W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795 - 1799.
- [72] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Hertdweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177 - 184.
- [73] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7 – C9.
- [74] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290 – 1309.
- [75] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371 – 2374.
- [76] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Hertdweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421 – 1423.
-

- [77] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1423 - 1426.
- [78] M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro-Fernandez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, 21, 5470 – 5472.
- [79] M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, 23, 1629 – 1635.
- [80] O. Navarro, S. P. Nolan, *Synthesis* **2006**, 2, 366 – 367.
- [81] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101 – 4111.
- [82] M. J. Cawley, F. Geoffrey, N. Cloke, R. J. Fitzmaurice, S. E. Pearson, J. S. Scott, S. Caddick, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 2820 – 2825.
- [83] C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 889 – 900.
- [84] *European Medicines Agency, Guideline on the Specification Limits for Residues of Metal Catalysts*, January **2007**.
- [85] D. Bartscher, K. Grela, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 450 – 462.
- [86] C. Hongfa, J. Tian, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3259 – 3261.
- [87] C. Hongfa, H. L. Su, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Org. Lett.* **2009**, 11, 665 – 667.
- [88] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6906 – 6922.
- [89] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7195 – 7203.
- [90] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 763 – 770.
- [91] R. J. Petersen, *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, 81 - 150.
- [92] <http://www.kochmembrane.com>, *Koch Membrane Systems*, Wilmington, USA.
- [93] <http://www.membrane-extraction-technology.com>, *Membrane Extraction Technology*, London, UK.
- [94] E. Gibbins, M. D'Antonio, D. Nair, L. S. White, L. M. S. dos Santos, I. F. J. Vankelecom, A. G. Livingston, *Desalination* **2002**, 147, 307 – 313.
-

- [95] C. Müller, M. G. Nijkamp, D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4011 – 4021.
- [96] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, ed. M. Mulder, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2nd Ed. **2004**, 71 – 156.
- [97] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, *J. Membr. Sci.* **1996**, 120, 149 - 159.
- [98] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 365 – 405.
- [99] Y. Zhao, Q. Yuan, *J. Membr. Sci.* **2006**, 280, 195 - 201.
- [100] H. K. Lonsdale, U. Merten, R. L. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 1341 - 1362.
- [101] J. G. Wijmans, R. W. Baker, *J. Membr. Sci.* **1995**, 107, 1 - 21.
- [102] D. R. Paul, *J. Membr. Sci.* **2004**, 241, 371 - 386.
- [103] M. Soltanieh, W. Gill, *Chem. Eng. Commun.* **1981**, 12, 279 - 363.
- [104] H. G. Burgoff, K. L. Lee, W. Pusch, *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, 25, 323 - 347.
- [105] M. F. J. Dijkstra, S. Bach, K. Ebert, *J. Membr. Sci.* **2006**, 286, 60 - 68.
- [106] T. R. Noordman, J. A. Wesselingh, *J. Membr. Sci.* **2002**, 210, 227 - 243.
- [107] G. Bargeman, M. Timmer, C. van der Horst, *Nanofiltration. Principles and Applications*, ed. A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. White, Elsevier, Oxford **2005**, 12, 306 – 328.
- [108] D. Nair, J. T. Scarpello, L. S. White, L. M. Freitas dos Santos, I. F. J. Vankelecom, A. G. Livingston, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8219 – 8222.
- [109] D. Nair, J. T. Scarpello, I. F. J. Vankelecom, L. M. Freitas dos Santos, L. S. White, R. J. Kloetzing, T. Welton, A. G. Livingston, *Green Chem.* **2002**, 4, 319 – 324.
- [110] A. Datta, K. Ebert, H. Plenio, *Organometallics* **2003**, 22, 4685 – 4691.
- [111] GKSS, *Zentrum für Polymerforschung*, Geesthacht, Deutschland.
- [112] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, 277, 936 - 938.
- [113] S. Aerts, H. Weyten, A. Buekenhoudt, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **2004**, 710 – 711.
- [114] H. T. Wong, C. J. Pink, F. C. Ferreira, A. G. Livingston, *Green Chemistry* **2006**, 8, 373 – 379.
-

- [114] H. T. Wong, Y. H. See-Toh, F. C. Ferreira, R. Crook, A. G. Livingston, *Chem. Commun.* **2006**, 2063 – 2065.
- [115] A. Keraani, T. Rhenouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, *ChemSusChem* **2008**, 1, 927 – 933.
- [116] A. V. Gaikwald, V. Boffa, J. E. ten Elshof, G. Rothenberg, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5487 – 5490.
- [117] K. J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297 – 300.
- [118] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638 – 7647.
- [119] M. Janssen, C. Müller, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 313 – 318.
- [120] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056 – 2075.
- [121] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2708 – 2711.
- [122] *Keramische Membranen*, inopor GmbH, Hermsdorf, Deutschland, <http://www.inopor.com>.
- [123] *Bundesministerium für Bildung und Forschung*, <http://www.bmbf.de>.
- [124] *GMT Membrantechnik GmbH*, Rheinfelden, Deutschland, <http://www.gmtmem.com>.
- [125] *Evonik Oxeno GmbH*, Marl, Deutschland, <http://www.oxeno.de>.
- [126] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523 – 14534.
- [127] H. Türkmen, B. Cetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3749 – 3759.
- [128] S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5465 – 5481.
- [129] *Zur Verfügung gestellt von S. Leuthäuser, Synthese siehe [128]*.
- [130] M. Süßner, *Dissertation*, Darmstadt **2005**.
- [131] M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7045 – 7048.
- [132] C. A. Fleckenstein, *Dissertation*, Darmstadt **2008**.
- [133] H. Plenio, C. Fleckenstein, R. Kadyrov, J. Almena, A. Monsees, T. Riermeier, (Evonik Degussa GmbH), *Patent*, WO2008025673, **2008**.
-

- [134] C. A. Fleckenstein, R. Kadyrov, H. Plenio, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 475 – 479.
- [135] S. Leuthäuser, *Dissertation*, Darmstadt **2007**.
- [136] V. Andrushko, D. Schwinn, C. C. Tzschuke, F. Michalek, J. Horn, C. Mössner, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Act.* **2005**, *88*, 936 – 949.
- [137] J. R. Pratt, W. D. Massey, F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1090 – 1094.
- [138] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262 – 1263.
- [139] E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1692 – 1702.
- [140] D. Schoeps, K. Buhr, M. Dijkstra, K. Ebert, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2960 - 2965.
- [141] A. Cooke, A. Anderson, K. Buchanan, A. Byford, D. Gemmell, N. Hamilton, P. McPhail, S. Miller, H. Sundaram, P. Vijn, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 927-930.
- [142] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815 – 1825.
- [143] V. Sashuk, D. Schoeps, H. Plenio, *Chem. Comm.* **2009**, 770 – 772.
- [144] J. M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T. W. Funk, A. Chlenov, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339 – 1342.
- [145] *Millipore Corporation*, Billerica, USA, <http://www.millipore.com>.
- [146] M. F. J. Dijkstra, K. Buhr, D. A. Schoeps, H. Plenio, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 1374 – 1375.
- [147] M. an der Heiden, *Dissertation*, Darmstadt **2006**.
- [148] R. D. Dillard, F. P. Carr, D. McCullough, K. D. Haisch, L. E. Rinkema, J. H. Fleisch, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 911 – 918.
- [149] X. F. Duan, J. Zeng, J. W. Lü, Z. B. Zhang, *Synthesis* **2007**, 713 – 718.
- [150] *Fluorescent tags to see catalysts in action*, *Chem. Science* **2009**, *3*.
-

- [151] T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9904 – 9909.
- [152] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 858 – 862.
- [153] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, 25, 5740 – 5745.
- [154] L. Gulajski, A. Michrowska, J. Naroznik, Z. Kacmarska, L. Rupnicki, K. Grela, *ChemSusChem* **2008**, 1, 103 – 109.
- [155] S. H. Hong, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3508 – 3509.
- [156] A. F. Mingotaud, M. Krämer, C. Mingotaud, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 263, 39 – 47.
- [157] S. H. Hong, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1955 – 1957.
- [158] J. P. Jordan, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5152 – 5155.
- [159] J. B. Binder, J. J. Blank, R. T. Raines, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4885 – 4888.
- [160] A. Michrowska, L. Gulajski, K. Grela, *Chem. Today* **2006**, 24, 6, 19 – 22.
- [161] J. B. Binder, I. A. Guzei, R. T. Raines, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 395 – 404.
- [162] R. Dorta, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 917.
- [163] J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 777 - 785.
- [164] M. F. J. Dijkstra, K. Buhr, D. Schoeps, H. Plenio, *Dechema, Process-Net Jahrestagung* **2007**, Frankfurt.
- [165] C. R. Fernando, I. C. Calder, K. N. Ham, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 1153 – 1158.
- [166] J. Mathew, N. Koga, C. H. Suresh, *Organometallics* **2008**, 27, 4666 – 4670.
-

- [167] D. Amoroso, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, *Organometallics* **2002**, *21*, 3335 – 3343.
- [168] Z. Lysenko, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, M. L. Tulchinsky, *J. Org. Chem.* **2006**, *691*, 5197 – 5203.
- [169] M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *14*, 241 – 278.
- [170] J. M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T. W. Funk, A. Chlenov, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339-1342.
- [171] J. C. Fishbein, R. A. McClelland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 653 – 662.
- [172] H. Li, J. L. Peterson, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7804 – 7810.
- [173] T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2489 – 2496.
- [174] N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1991 – 1994.
-

Dirk A. Schoeps
Erzberger Str. 17
63322 Rödermark

Rödermark, den 27.03.2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dirk Schoeps

Dirk A. Schoeps
Erzberger Str. 17
63322 Rödermark

Rödermark, den 27.03.2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dirk Schoeps

Lebenslauf

Name, Vorname	Schoeps, Dirk Alexander
Adresse	Erzberger Str. 17, 63322 Rödermark Ober-Roden
Geburtsdatum	15. Juni 1979
Geburtsort	Offenbach am Main
Familienstand	ledig

Promotion:

Mai 2009	Voraussichtlicher Abschluss der Promotion mit dem Titel Dr.-Ing.
März 2009	Abgabe der Dissertation
Oktober 2005 – März 2009	Promotionsstudium Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. H. Plenio, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt; Forschungsschwerpunkt: Arbeiten im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes <i>Organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie</i> . Förderkennzeichen: 01R/05111

Studium:

August 2005	Abschluss Chemiestudium mit dem akademischen Grad Diplom-Ingenieur, TU Darmstadt; Titel der Diplomarbeit: <i>Versuche zur Synthese Ferrocen-funktionalisierter N-heterocyclischer Carbene</i> , Darmstadt 2005
Oktober 2000 – August 2005	Diplomstudiengang Chemie, Technische Universität Darmstadt

Zivildienst:

August 1999 – Juni 2000	Sozialer Mobiler Dienst, Malteser Verband Stadt und Kreis Offenbach am Main, Obertshausen
--------------------------------	---

Schul Ausbildung:

Juni 1999	Abitur, Adolf-Reichwein Gymnasium, Heusenstamm
August 1995 – Juni 1996	12 th Grade Liberty High School, Eldersburg, Maryland, USA Abschlussurkunde: <i>Maryland International Student Certificate</i>

